

Genaldo Leite Nunes

**Difusibilidade em meios porosos via
modelagem computacional**

Florianópolis

11 de agosto de 2015

Genaldo Leite Nunes

**Difusibilidade em meios porosos via modelagem
computacional**

Tese submetida ao Curso de
Pós-Graduação em Física, como
parte dos requisitos para a ob-
tenção do grau de doutor em
Física.

Universidade Federal de Santa Catarina
Programa de Pós-Graduação em Física

Supervisor: Dr. Wagner Figueiredo

Florianópolis
11 de agosto de 2015

Agradecimentos

Agradeço ao Professor Paulo Cesar Tettamanzi D'Ajello pelo apoio em me receber como aluno de Pós-Graduação e pelo papel decisivo na fase de qualificação para este doutorado.

A implementação dos modelos computacionais propostos teria sido impossível de se realizar sem a disponibilidade de recursos computacionais adequados. Estes foram fornecidos pelo Professor Reinaldo Haas.

Ao Professor Márcio Santos agradeço pelas várias discussões acerca da Mecânica Estatística e pela sugestão de se aplicar os algoritmos a sistemas porosos isotrópicos, o que nos induziu a utilizar um modelo discreto de esferas sólidas sobrepostas.

Finalmente, agradeço ao Professor Wagner Figueiredo por ter aceito a laboriosa tarefa de orientar este trabalho e tê-lo feito com grande atenção e diligência.

Resumo

O objetivo deste trabalho é apresentar um meio prático de se chegar à definição de difusibilidade através de modelos computacionais. Neste trabalho são apresentados dois modelos computacionais. O primeiro simula, via método de Monte Carlo, o processo de eletrodeposição, o qual ao ser aplicado a um sistema contendo um meio poroso, produz uma corrente que fornece informações importantes acerca deste meio. Dessa corrente podemos chegar a uma primeira definição de difusibilidade. O modelo consiste em uma forma discreta da primeira lei de Fick para a parte exclusiva da difusão, enquanto que a reação acontece como um processo estocástico. Tudo isto acontece numa região 3D que tem uma base, crescendo gradativamente de acordo com o processo de reação. O segundo modelo permite determinar propriedades geométricas de um meio poroso, fornecendo definições concretas para a determinação dos valores da *tortuosidade* e *constrictividade*. Estes dois valores, que descrevem propriedades do meio poroso, juntamente com a porosidade nos levam a uma segunda definição de difusibilidade. O modelo consiste essencialmente em procurar todos os caminhos numa seção transversal constante que une pontos da base a pontos da superfície. Isto é realizado primeiramente para caminhos cuja seção transversal contém apenas uma partícula, o que implica em verificar se há percolação entre a base e a superfície. O comprimento de cada caminho, assim como o ponto de origem, são armazenados em cada passo. A seguir, aplicamos estes modelos a alguns tipos de meios porosos variados, entre eles um conjunto de esferas sobrepostas, aleatoriamente distribuídas, dentro de um cubo. Verificamos que, para

valores razoáveis de porosidade, há concordância entre as duas diferentes definições de difusibilidade.

Palavras-chave: Eletrodeposição. Sistema poroso. Método de Monte Carlo. Tortuosidade. Constrictividade. Difusibilidade. Lei de Fick. Percolação.

Abstract

The aim of this work is to present a practical approach, through computational models, to the definition of diffusibility. With this idea in mind, we present here two different models, both of which employing simulation algorithms. The first model, based on the process of electrodeposition, is applied to a system that contains porous materials, and produces a current from which one can extract informations that lead to the first definition of diffusibility. The model regarding diffusion, is a discrete form for the first law of Fick, whereas the reaction is taken into account through a stochastic process. This takes place in a 3D region where the basis grows gradually according to the reaction process. The second model consists of a geometric approach that enables us to determine two important properties of a porous medium: constrictivity and tortuosity. The values of these two properties, together with that of porosity, lead to a new definition of diffusibility. Essentially this model searches for all percolation paths, of fixed cross section, from the bottom to the surface. Firstly this is made using a single particle. In other words we verify whether continuous percolation between both ends exists. Next we search for paths of cross section with radius two, then three and so on, until one radius is found for which no percolation exists. The length, as well as the point of origin is recorded for each step. The models are applied to some porous media, among them randomly placed spheres of different radii. We observed that, for reasonable values of porosity, both definitions of diffusibility agree.

Keywords: diffusibility. tortuosity. porosity. constrictivity. electrodeposition. percolation. first law of Fick.

Resümee

Das Ziel dieser Arbeit ist es, durch Computermodelle eine praktische Methode zu präsentieren, die den Begriff der Diffusivität erklärt und diese berechnet. Zu diesem Zweck werden hier zwei verschiedene Modelle, beide anhand eines Simulationsalgorithmus, vorgestellt. Das erste Programm liefert ein Modell für den Prozess der Elektrodeposition. Dieses Programm, das auf einem System gründet, das poröses Material enthält, produziert Strom, woraus sich genügend Informationen ergeben, die zur ersten Definition der Diffusivität führen. In Bezug auf Diffusion simuliert das Modell eine diskrete Form des ersten Fickschen Gesetzes, wobei die Reaktion durch einen stochastischen Prozess berücksichtigt wird. All dies geschieht in einem 3D-Bereich, dessen Unterseite allmählich entsprechend des Reaktionsprozesses wächst. Das zweite Programm besteht aus einem geometrischen Modell, das es uns ermöglicht, zwei wichtige Eigenschaften eines porösen Mediums zu bestimmen, nämlich Konstriktivität und Tortuosität. Diese beiden Werte zusammen mit Porosität, führen zu einer neuen Definition der Diffusivität. Das geometrische Modell besteht darin, alle Pfade zu finden, die obere und untere Punkte miteinander verbinden. Zunächst wird dies mit einem Querschnitt von nur einem Teilchen gemacht. Mit anderen Worten: man überprüft, ob kontinuierliche Perkolation zwischen den beiden Enden existiert. Als nächstes werden wir Wege suchen, deren Querschnittsfläche den Radius 2 besitzen. Danach Radius 3 und so weiter, bis ein Radius gefunden ist, für den keine Perkolation existiert. Die Länge sowie der Ausgangspunkt für jeden einzigen Schritt ist gespeichert. Die Modelle werden in einem gewissen porösen Medium benutzt, unter ihnen eines, das

aus Kugeln mit unterschiedlichen Radien besteht, diese werden nach dem Zufallsprinzip platziert. Wir bemerken, dass für angemessene Porositätswerte beide Definitionen der Diffusionsivität übereinstimmen.

Keywords: Diffusivität. Tortuosität. Porosität. Perkolation. Fick'sches Gesetz. Konstriktivität. Elektrodeposition.

Lista de ilustrações

Figura 1	– Sistema poroso. Parte superior: cúbico simples na figura da esquerda e bcc na figura da direita. Parte inferior: Esferas sólidas sobrepostas no lado esquerdo e poros esféricos no lado direito. Reproduzidos das referências [30, 31]	31
Figura 2	– Vemos em b a representação discreta do cilindro em a . Note que os elementos são pequenos cubos (que chamamos de <i>voxel</i>). Extraído da referência [29].	32
Figura 3	– Um cubo (em vermelho) e seus seis vizinhos.	34
Figura 4	– Concentração nas três camadas inferiores.	36
Figura 5	– Perfil da superfície do eletrodo para o modo de crescimento um. Em a o eletrodo se encontra dentro do sistema poroso e, em b acima deste sistema e dentro do bulk.	41
Figura 6	– (A) Densidade de corrente versus tempo para um sistema livre. Os pontos a e b indicam, o primeiro mínimo e o primeiro ponto a partir do qual a corrente se estabiliza, respectivamente. (B) Rugosidade da superfície do eletrodo, w , versus o tempo (t) em unidades de MCS. Valores utilizados: $C_0 = 0.8$, $C_1 = 1.82$ e $R = 0.072$. A rugosidade se estabiliza devido à condição de relaxação.	47

- Figura 7 – (A) Densidade de corrente versus tempo para o sistema BCC. Os pontos **a** e **b** indicam, o primeiro mínimo e o primeiro ponto a partir do qual a corrente se estabiliza, respectivamente. (B) Rugosidade da superfície do eletrodo, w , versus o tempo (t) em unidades de MCS. Valores utilizados: $C_0 = 0.8$, $C_1 = 1.82$ e $R = 0.072$ 48
- Figura 8 – (A) Alturas da camada de difusão para o modo de crescimento um. A reta horizontal indica a altura do topo da camada de esferas. A interseção desta reta com a curva inferior determina o valor de t_b . (B) Alturas da camada de difusão para o modo de crescimento dois. 49
- Figura 9 – (A) Densidade de corrente versus tempo para o modo de crescimento dois, sistema BCC, com quatro camadas. Apenas duas camadas são identificadas. (B) Rugosidade da superfície do eletrodo, w , versus o tempo (t) em unidades de MCS. Valores utilizados: $C_0 = 0.8$, $C_1 = 0.82$ e $R = 0.02$ 50
- Figura 10 – Perfil da densidade de corrente experimental, resultado da eletrodeposição de Ni em matriz de 10 camadas de esferas. Reproduzido da referência [35]. 51
- Figura 11 – Perfil da densidade de corrente do nosso modelo com crescimento planar de todo o eletrodo. O tempo (t) aqui é a espessura da camada depositada. Note que esse resultado é semelhante ao obtido nas referências [36, 37]. 52

Figura 12 – Exemplo de matriz porosa. Para a partícula \mathbf{x} todo o espaço vazio está disponível, enquanto que para a partícula \mathbf{y} esse espaço é mais restrito.	53
Figura 13 – Sistema poroso.	55
Figura 14 – Constrictividade (σ) versus λ_p , onde λ_p é a razão entre o diâmetro da partícula e o do poro. Curvas a , b , c e d , obtidas nas referências [40, 41, 42, 43]. A curva g é a proposta do presente trabalho, dada pela equação 4.2. . .	56
Figura 15 – Caminho ligando o ponto A da base ao ponto B que se encontra no topo. A partir do ponto \mathbf{x} , dois caminhos levam ao ponto \mathbf{y} . Nesse caso apenas o comprimento do arco mais curto é levado em conta ao se calcular o comprimento total.	60
Figura 16 – Pontos que estão à distância r dos blocos materiais.	62
Figura 17 – Em verde estão os elementos do conjunto Ω	62
Figura 18 – Evolução das listas.	63
Figura 19 – O pequeno quadrado indica como se constrói a próxima lista.	63
Figura 20 – Difusibilidade (Q) versus porosidade (ρ) para sistemas porosos aleatórios. A estimativa de Maxwell [9], é a curva (M). Os pontos marcados por (+) representam os resultados obtidos com nosso modelo. A reta, diagonal, é o valor máximo possível para a difusibilidade.	67

Figura 21 – (A) tortuosidade (τ) versus porosidade (ρ). (B) difusibilidade (Q) versus porosidade (ρ) para sistemas aleatórios de poros cúbicos. A curva contínua é a estimativa de Maxwell. O aspecto discreto do modelo é a causa da se- paração entre as curvas nesse caso.	70
Figura 22 – Dois tipos de percolação. (A) percolação contínua. (B) percolação no vazio.	71
Figura 23 – Caminhos no modelo contínuo (A) e no mo- delo discreto (B).	72
Figura 24 – Tortuosidade versus porosidade. Sistemas de esferas sobrepostas. O limiar de percolação para o caso contínuo é $P_c = 0.0301$. No caso discreto o limiar de percolação se aproxima de P_c a medida que se aumenta os raios das esferas.	73
Figura 25 – Tortuosidade versus porosidade. Sistemas de poros esféricos. O limiar de percolação para o caso contínuo é $P_c = 0.289$. No caso discreto o limiar de percolação se aproxima de P_c a medida que se aumenta os raios das esferas.	74
Figura 26 – Tortuosidade (τ) versus porosidade (ρ) para o modelo de esferas sobrepostas. Cubo de lado $L = 693$ e esferas de raios 3 ou 4, escolhidas aleatoriamente.	76
Figura 27 – Porosidade (ρ) versus área de seção transver- sal α . A curva (a) refere-se aos sistemas de raio 1, enquanto que a curva (b) refere-se a sistemas de raio 4. As linhas são guias para os olhos.	77

Figura 28 – Variando o coeficiente de difusão em um sistema BCC, 9 esferas por camada, 4 camadas. Em (A) temos a média da densidade de corrente versus coeficiente de difusão. Cada ponto da curva L_1 em (A) foi obtido tomando-se a média da densidade de corrente na região (1) indicada em (B). Analogamente para a reta L_2 . Em (B) temos a densidade de corrente, para apenas um valor do coeficiente de difusão. As regiões (1) e (2) indicam onde foi feita a média da densidade de corrente. . . . 82

Figura 29 – Densidade de corrente versus tempo para um sistema livre. Os números indicam as regiões onde são tomados os valores médios. . . . 84

Figura 30 – Difusibilidade versus porosidade. Comparação entre os vários métodos para se calcular a difusibilidade. Note uma maior concordância entre o método do capítulo 4 em vermelho (*) e os métodos (ii) e (iii). No eixo das porosidades: (a) sistemas de esferas sobrepostas aleatoriamente; (b) BCC; (c) cúbico simples; (d) um único cilindro. 85

Figura 31 – Difusibilidade versus porosidade. Aqui aplicamos a correção, sugerida pela equação 5.3, para os valores de porosidade abaixo de 30%. 86

Figura 32 – Densidade de corrente versus tempo. No detalhe observamos uma ampliação da densidade de corrente para os tempos iniciais e indicamos o ponto **a**. A curva verde refere-se ao sistema livre enquanto que a roxa refere-se ao sistema poroso. Entre os pontos **a** e **b** é calculada a média para o sistema poroso, e entre **1** e **2**, a média para o sistema livre. 89

Sumário

1	INTRODUÇÃO	19
2	O SISTEMA POROSO	29
3	ELETRODEPOSIÇÃO	33
3.1	Descrição do modelo	35
3.2	Modo de crescimento um	40
3.3	Modo de crescimento dois	41
3.4	Resultados numéricos	43
4	TORTUOSIDADE E CONSTRICTIVIDADE	53
4.1	O algoritmo	60
4.2	Resultados numéricos	65
4.3	Porosidade, tortuosidade e percolação	68
4.3.1	O limiar de percolação	69
4.3.2	Desvantagens do aspecto discreto do método	75
5	DIFUSIBILIDADE	79
5.1	Conclusão	87
5.2	Um exemplo extremo	87
	Conclusões e Perspectivas	91
	Referências	95
	APÊNDICE A – LISTAGEM DO CÓDIGO	103

A.1	Eletrodeposição	103
A.2	Tortuosidade e constrictividade	105

1 Introdução

O ponto de partida deste trabalho é a expressão [1]

$$D_{eff} = QD \quad (1.1)$$

na qual D e D_{eff} são coeficientes de difusão, o primeiro medido num meio livre e o segundo num meio contendo obstáculos à passagem do fluido, ambos considerados na mesma temperatura. O fator Q é denominado *difusibilidade* do meio. Quando a difusibilidade é pequena (perto de zero) o meio é um obstáculo à difusão; caso contrário, quando o valor da difusibilidade está perto de 1, o meio é indiferente à difusão. Nas situações em que é de interesse que o meio dificulte a difusão, o inverso de Q é a quantidade mais importante e é denominada **fator de formação** ([2] página 99). Isto ocorre nos estudos sobre as propriedades do concreto, onde o fator de formação também é denominado **resistividade relativa** [3]. Ali o interesse é produzir, a partir do cimento e dos outros agregados, um material que apresente a maior resistência possível à difusão de íons em seu interior, pois são esses que provocam o enfraquecimento do concreto.

O processo de difusão dentro de um meio poroso é bastante complexo. Podem ocorrer três tipos de difusão [4]: difusão de Fick, difusão de Knudsen e difusão superficial. Na difusão de Fick o caminho livre médio das partículas é menor que as dimensões do meio e, portanto, existe um maior número de choques das partículas entre si do que entre as partículas e as paredes do meio. Na difusão de Knudsen o caminho livre médio é maior do que as dimensões do meio e, portanto, um maior

número de choques acontece entre as partículas e as paredes do meio do que choques das partículas entre si. A difusão superficial acontece quando as partículas a serem transportadas (íons) são adsorvidas nas superfícies e a difusão a partir daí ocorre nesta superfície. Estes três processos podem ser descritos pela mesma equação que é a primeira lei de Fick (equivalente à lei de resfriamento de Newton) somente diferindo na forma como se calcula o coeficiente de difusão. Não vamos entrar em mais detalhes, pois o que interessa aqui é o processo de difusão global: determinamos para uma região de interesse, que contém os mais diversos obstáculos ao transporte de matéria, qual a taxa de transporte que este meio permite e, a partir daí, determina-se qual o coeficiente de difusão teria um fluido que fornecesse, através do processo de difusão, a mesma taxa de transporte se o meio fosse livre de obstáculos. O coeficiente de difusão está associado à capacidade do meio de transportar matéria e em alguns textos ele é chamado de coeficiente de transporte ([5] p. 51, [6] p. 33). Um procedimento comum usado para se determinar o coeficiente de difusão é o de se calcular a corrente que atravessa uma certa interface ([7] capítulo 5). Um exemplo disso é a determinação do coeficiente de difusão efetivo relativo ao transporte de insulina ou sucrose através do espaço extra celular (ECS) no cérebro [8].

O modelo computacional apresentado no capítulo 3 simula o processo de eletrodeposição controlado pela difusão. No que toca ao processo de difusão o modelo implementa a primeira lei de Fick, enquanto que a reação, que acontece apenas na superfície do eletrodo, é implementada através do método de Monte Carlo. Este procedimento fornece, indiretamente, através da medição do transporte de matéria, meios que nos permitem determinar ambos os coeficientes acima. O modelo fornece a corrente que

atravessa o eletrodo e, portanto, a quantidade de matéria (íons) por unidade de tempo (*Monte Carlo Step* - MCS).

Como veremos, o valor de D_{eff} e, consequentemente, o de Q , depende de propriedades geométricas do meio, entre elas a porosidade. Usando o seguinte argumento intuitivo, podemos nos convencer que num meio poroso de porosidade ρ , o valor máximo de D_{eff} é ρD e o mínimo é zero, isto é,

$$0 \leq D_{eff} \leq \rho D . \quad (1.2)$$

Seja C_0 a concentração original e C_r a concentração reduzida, i.e., a razão entre a massa da substância e o volume total do recipiente no qual se encontra esta substância em solução juntamente com os pontos materiais do meio poroso. Temos que $C_r = C_0 \rho$ e além disso

$$D_{eff} C_0 \leq D C_r = D C_0 \rho = D \rho C_0 . \quad (1.3)$$

Para se ver que a igualdade da esquerda na equação 1.2 pode de fato ocorrer, basta considerar a existência de uma membrana impermeável no meio poroso que impediria a passagem de matéria. Para mostrar a possibilidade da ocorrência da igualdade da direita, basta considerar a situação na qual o meio poroso consiste em apenas um cilindro reto. Como o transporte de matéria é, neste caso, proporcional à área da secção reta do cilindro, e esta área, neste caso, é exatamente o produto da porosidade pela área da secção reta do meio livre, obtém-se facilmente a afirmação acima. Como consequência da desigualdade acima obtém-se para o valor da difusibilidade:

$$0 \leq Q \leq \rho , \quad (1.4)$$

podendo Q assumir qualquer valor entre os dois extremos.

Sendo assim, nenhuma relação geral pode existir entre porosidade e difusibilidade, pois existem infinitas funções $Q = Q(\rho)$, definidas no intervalo $[0, 1]$, satisfazendo a desigualdade acima e tendo os extremos do intervalo como ponto em comum.

Entretanto, tal função pode existir em casos especiais, como, por exemplo, o considerado por Maxwell: meios porosos isotrópicos, compostos por esferas sólidas de igual raio. No capítulo IX (*Conduction through heterogeneous media*), da referência [9] no estudo sobre a condutividade, Maxwell obteve a relação

$$Q = \frac{2\rho}{3 - \rho}, \quad (1.5)$$

a qual é bastante condizente com o valor obtido para outros meios, como veremos em breve (ver figura 20, página 36). Esta expressão seria válida para valores restritos de porosidade, pois não existem meios porosos formados por esferas sólidas, como o considerado por Maxwell, que tenham porosidade menor do que 0,36 (Jaeger & Nagel[10]). Posteriormente, considerando esferas de raios variados, Neale and Nader [11] mostraram que a mesma expressão de Maxwell vale para todos os valores da porosidade.

Hoogschagen [12] em 1955, considerou obter a difusibilidade como um produto da porosidade por um fator geométrico, que ele denominou *fator de labirinto*. Através de diversos experimentos ele obteve valores para tal fator para vários materiais. Tal fator de labirinto foi também chamado por ele de tortuosidade. Para outros autores o inverso deste fator é que é chamado de tortuosidade ([2] p. 99, equação 3.48, onde o inverso da difusibilidade é chamado de *fator de formação*).

Van Brakel e Heertjes [1] observaram que o fator de labirinto de Hoogschagen poderia ser obtido como a razão entre a *cons-*

trictividade, σ , e a *tortuosidade*, τ , e assim a expressão definitiva para a difusibilidade seria

$$Q = \frac{\rho\sigma}{\tau}, \quad (1.6)$$

mas observou que sem uma forma independente de se obter os três parâmetros ρ , σ e τ , a identidade acima não poderia ser verificada. Alguns valores para a tortuosidade foram obtidos por diversos autores para figuras geométricas simples como seno ou hipérboles de revolução, mas isso não representa nem de longe a situação de qualquer meio poroso. Van Brakel e Heertjes sugeriram que um meio prático de se obter a tortuosidade seria com o uso da porosimetria de mercúrio [1], através da qual pode-se estimar a permeabilidade. Um método semelhante pode ser usado para se obter uma representação 3D do meio poroso [13, 14].

Consideremos agora os fatores porosidade, tortuosidade e constrictividade. Com a exceção da porosidade, nenhuma definição clara ou prática para essas propriedades existe. Tomando, por exemplo, a constrictividade, existem diferentes definições, como citado por Grathwohl em [15], mas todas são expressões envolvendo a razão entre o diâmetro da molécula (que está sendo transportada pelo processo de difusão) e o diâmetro do poro pelo qual esta molécula passa. Qual poro? Num meio poroso existe uma enorme variedade de poros de diâmetros diferentes. Algum tipo de média deve, portanto, ser tomada. Uma dificuldade semelhante surge também na definição da tortuosidade. Segundo Grathwohl a tortuosidade é o quadrado da razão entre o caminho percorrido pela partícula e a distância em linha reta. Mas novamente temos o problema da existência de um grande número de tais caminhos ligando pontos em lados distintos de um meio poroso. O objetivo principal deste trabalho é exatamente o de

prover meios de mostrar como se chegar aos conceitos de porosidade, tortuosidade e constrictividade de forma independente, como queriam Van Brakel e Heertjes.

No capítulo 4 é apresentado um modelo geométrico desenvolvido com o objetivo de fornecer uma definição precisa de tais conceitos e ao mesmo tempo possibilitar a estimativa de seus valores. O modelo consiste em procurar todos os caminhos possíveis, de menor comprimento, ligando pontos da base a pontos do topo de uma estrutura. Esta tarefa seria impossível de se realizar se o sistema considerado fosse contínuo, pois existiriam infinitas trajetórias, visto que existem infinitos pontos tanto na base como no topo. O modelo, no entanto, consiste de um sistema de tamanho L^3 , onde L é um inteiro. O sistema possui L^3 *voxels* (***volume pixel***), que interpretamos como os pontos do sistema. Primeiramente procuramos caminhos cuja seção transversal é de apenas um *voxel*. Depois disso, procuramos por caminhos cuja seção transversal possui área 3^2 , depois 5^2 , e assim sucessivamente até que um valor seja obtido para o qual não há percolação. Para cada tal caminho obtém-se assim as coordenadas do ponto de origem na base, assim como as do ponto no destino, no topo. Além das coordenadas do ponto original na base, também a distância total percorrida é estimada em cada passo, e isto possibilita obter-se a tortuosidade desse caminho. A constrictividade associada a cada caminho é fácil de se calcular, pois estes caminhos tem seção transversal constante ao longo do percurso. A tortuosidade final obtém-se fazendo-se a média sobre todos os tais caminhos. Os valores obtidos são comparáveis aos obtidos por outros métodos.

O método é eficiente o bastante para tornar possível o conhecimento da tortuosidade de dezenas de milhares de sistemas

porosos no espaço de apenas um dia de simulação. Em algumas simulações determinamos a tortuosidade de mais de 106 mil sistemas em um computador Xeon E5-2687W, 3.1 GHz, em dois dias de simulação. Cada um desses sistemas tinha dimensões 301x301x301.

O algoritmo pode ser aplicado para sistemas reais desde que uma representação digital do mesmo esteja disponível. Vários destes processos de representação digital são hoje conhecidos [13, 16], dentre eles estão a tomografia em raio-X e o NMR (*Nuclear Magnetic Resonance*).

Como era de se esperar a noção de tortuosidade tem relação com a noção de *percolação*. Pode-se até mesmo obter-se a tortuosidade a partir da percolação como fez Jang [17, 18]. Mas o conhecimento da tortuosidade fornece muito mais informações sobre os meios porosos [19]. O conhecimento da tortuosidade é de grande importância para a determinação de propriedades tais como condutividade em *cermet* (metal cerâmico), performance de pilhas (células combustíveis) [20, 21], durabilidade do concreto [17], ou propriedades mecânicas do *cermet* [22].

Um dos modelos de sistema poroso que consideramos, *poros esféricos*, é obtido a partir de um cubo sólido, cujos pontos constituem matéria, do qual são extraídas N esferas de modo aleatório. O espaço que deixa de ser ocupado pelas mesmas constitui os vazios. O sistema inverso, *esferas sólidas sobrepostas*, também foi analisado. O inteiro N corresponde à quantidade de *geradores de poros*, material usado para controlar a porosidade do *cermet*, durante a sua produção [19]. Esse modelo é conhecido por *queijo suíço* por razões óbvias, como o denominou Torquato [23]. No caso discreto, que é o considerado no capítulo 4, há ainda uma simplificação extra: existem poucas

configurações de duas esferas que se interceptam, pois os raios e os centros das esferas somente assumem valores inteiros, enquanto que para o sistema contínuo, o qual foi considerado por Torquato, existe uma infinidade de situações para a interseção de duas esferas, já que o diâmetro do conjunto formado por duas esferas pode assumir qualquer número real entre $2r$ e $4r$, onde r é a raio de cada esfera. Para o caso contínuo de poros esféricos, a fração de volume crítica (FVC) é 0,289 [24, 25] enquanto que para o sistema inverso, esferas sólidas sobrepostas, tem-se FVC igual a 0,03 [23]. No modelo discreto é de se esperar que os valores do *limiar de percolação* (P_c) sejam diferentes dos acima citados. Os valores obtidos foram os seguintes: maiores do que 0,03 e decrescendo para esse valor à medida que os raios das esferas crescem para o caso das esferas sólidas sobrepostas; menores do que 0,28 e crescendo para esse valor quando os raios crescem, para o caso de poros esféricos. Devido ao aspecto discreto do nosso modelo geométrico, vários pontos de singularidades são observados, no gráfico da tortuosidade como função da porosidade, quando aplicado aos sistemas de poros esféricos e o número de tais singularidades depende apenas do raio das esferas que compõem tais sistemas. Este fenômeno é análogo ao que é observado na determinação da *tortuosidade de superfície* como exposto na referência [26].

O modelo de queijo suíço contínuo é análogo ao *modelo de consolidação de grãos* de Roberts e Schwartz ([14] página 26, [27]). O modelo discreto seria mais apropriado para descrever materiais formados por elementos de mesma geometria como os copolímeros [28].

No capítulo 5 aplicamos os resultados derivados pelos métodos apresentados nos capítulos 3 e 4, para verificar a proposta de van

Brakel e Heertjes. Os ingredientes já estão todos disponíveis: para se calcular a difusibilidade e estimar, independentemente, os fatores geométricos de um sistema poroso. Veremos que, para valores razoáveis de porosidade, a expressão para a difusibilidade, proposta por van Brakel e Heertjes em 1973, fórmula 1.6, é bastante compatível com a definição da mesma implícita na equação 1.1.

De uma forma geral esta Tese está dividida em duas partes principais: No Capítulo 3 discutimos e apresentamos modelos relativos à eletrodeposição, sem convecção. Nos Capítulos 4 e 5 nos concentramos nos detalhes geométricos e dinâmicos dos meios porosos.

2 O sistema poroso

Com a finalidade de aplicar o método de determinação da difusibilidade para os mais diversos conjuntos de meios porosos possíveis levamos em consideração os seguintes modelos de sistemas porosos:

- (i) sistema livre de obstáculos,
- (ii) sistema no qual o único obstáculo é um cilindro de raio r ,
- (iii) *Sistema cúbico* : sistema no qual algumas camadas de esferas (que na realidade são aglomerados de *voxels*, ou seja, pequenos cubos) estão colocadas na base do recipiente, e sobre esta as demais, cada qual disposta exatamente sobre as que estão embaixo.
- (iv) *BCC*: sistema no qual a camada inferior é exatamente como no caso (iii), e a segunda camada tem esferas colocadas exatamente nas depressões da camada imediatamente inferior, e assim sucessivamente.
- (v) *Poros esféricos*: a partir de um bloco sólido, de forma cúbica, são retiradas esferas de posições escolhidas aleatoriamente. Isto é, dado um paralelepípedo cujos pontos representam a matéria, são escolhidos aleatoriamente N pontos, c_n , deste paralelepípedo e também N raios ($r_1 \leq r_n \leq r_2$). Para cada n , os pontos que constituem a esfera de centro c_n e raio r_n são retirados do cubo, gerando assim os espaços vazios deste cubo.

- (vi) *Esferas sólidas sobrepostas*: sistema complementar ao anterior, i.e., as esferas passam a ser matéria e aqueles pontos que eram matéria passam a ser vazios.

Na figura 1 mostramos uma representação dos quatro últimos sistemas. Isto é, no entanto, apenas uma aproximação, pois no nosso caso as esferas, que são retiradas do cubo, são compostas de pontos de coordenadas inteiras (*voxels*). Nosso modelo, portanto, consiste de cubos unitários como na figura 2, sendo o mesmo considerado por Quintard [29]. Nesta figura (b) vemos um cubo (recipiente) dentro do qual se encontra o cilindro inclinado, composto por cubos unitários. O inverso deste cilindro também é formado por cubos unitários, que compõem os espaços vazios. Para distinguir os dois tipos de cubos unitários, atribuímos um valor numérico, indicando se é espaço vazio ou matéria. Estes valores são lidos de um arquivo texto, acessado pelo programa que irá implementar nossos modelos, no início da sua execução. Isso facilita a alteração do sistema poroso sem a necessidade de se modificar o programa, bastando para isso editar um arquivo texto antes de se executar o procedimento. Em nossas simulações o tamanho do cubo recipiente tem dimensão mínima 50x50x50, que, como observou Quintard [29], já garante uma boa aproximação para os resultados produzidos.

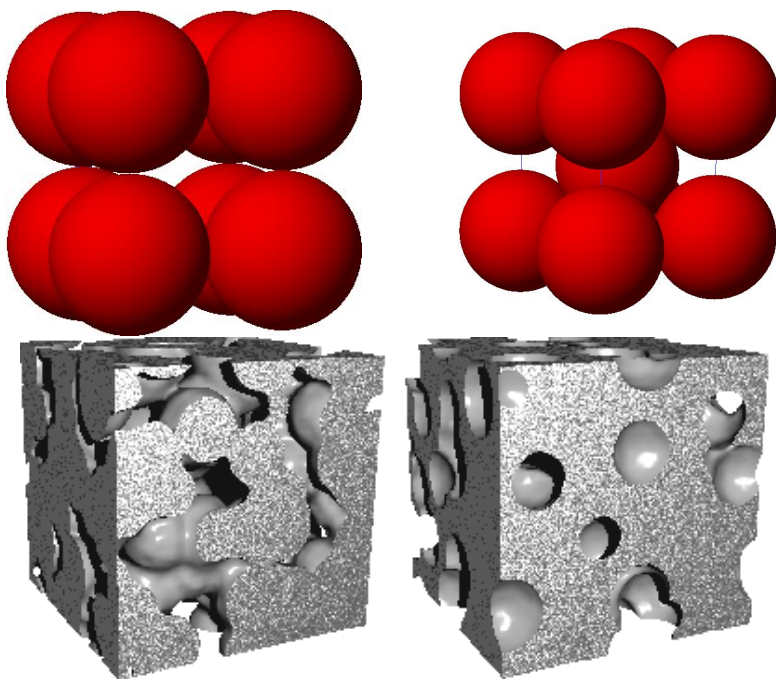


Figura 1 – Sistema poroso. Parte superior: cúbico simples na figura da esquerda e bcc na figura da direita. Parte inferior: Esferas sólidas sobrepostas no lado esquerdo e poros esféricos no lado direito. Reproduzidos das referências [30, 31]

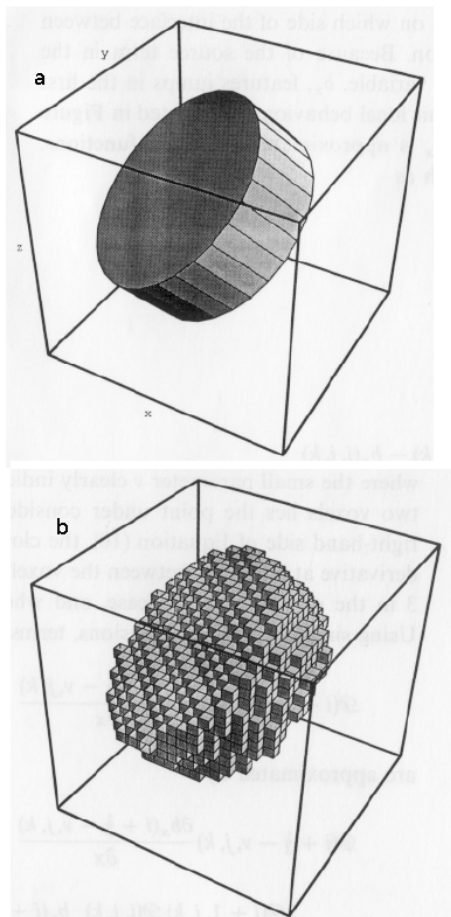


Figura 2 – Vemos em **b** a representação discreta do cilindro em **a**. Note que os elementos são pequenos cubos (que chamamos de *voxel*). Extraído da referência [29].

3 Eletrodeposição

A situação física que queremos aqui modelar consiste de uma cuba eletrolítica, submersa dentro da mesma se encontram dois eletrodos. Entre esses eletrodos haverá troca de íons, quando for aplicado uma diferença de potencial externa. Assumimos que não há convecção e, portanto, o processo de difusão é o único responsável pela transferência de massa. Imaginemos, para facilidade do modelo, que um dos eletrodos se encontra na base do recipiente, e que o outro se encontra acima, infinitamente distante da base.

Difusibilidade é a medida da capacidade de um meio de transportar matéria que se encontra difusa em um fluido. Esse transporte pode ocorrer de diferentes modos envolvendo convecção, difusão, ou ambos. Estamos aqui apenas interessados no transporte de matéria que se encontra dissolvida em um fluido. O fluido encontra-se em repouso e, portanto, não há convecção. A difusão é o responsável pelo transporte. Existem três diferentes processos de difusão: normal ou de Fick, o de Knudsen [32], e difusão de superfície. No primeiro, os choques acontecem principalmente entre partículas, no segundo entre partículas e as paredes do recipiente e no terceiro caso as partículas são primeiramente adsorvidas na superfície e, a seguir, sujeitas à difusão nessa superfície. Nos casos em que a porosidade é muito baixa a difusão do tipo Knudsen é dominante.

Vários métodos existem para se medir a difusibilidade em laboratório. Todos consistem em se medir a taxa de transferência de matéria. Indiretamente é o que faremos também.

O modelo consiste em simular difusão e reação. Para o processo de difusão utilizamos uma versão discreta da primeira lei de Fick

$$\vec{J} = -D \vec{\nabla} C , \quad (3.1)$$

onde \vec{J} é o fluxo de matéria. Como no caso discreto considerado, temos fluxo apenas através das seis faces de um cubo a , esta equação se escreve como

$$J_b = D (C_a - C_b) , \quad (3.2)$$

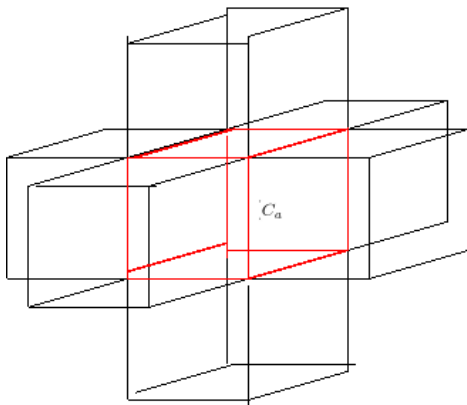


Figura 3 – Um cubo (em vermelho) e seus seis vizinhos.

onde J_b representa o fluxo na direção b do cubo. O valor da concentração (que representa o material sendo transportado) no cubo que se encontra na posição b , é atualizado somente se J_b for positivo e, naturalmente, neste caso o valor da concentração em a é diminuído de igual quantidade. Isso garante a conservação de matéria (concentração), desde que o valor de D seja menor que $1/6$.

Modelar a reação não é tão fácil como a difusão. Em parte porque nenhuma relação simples como acima existe descrevendo o crescimento para cada ponto isolado do eletrodo. Interpretando a concentração como a probabilidade de haver reação e considerando que os elementos do eletrodo agem apenas como receptores de matéria provenientes da difusão (e não cedem matéria aos vizinhos) obtemos um modo de crescimento simplificado. Para cada elemento da superfície do eletrodo é escolhido um número aleatório entre 0 e 1; proporcional ao mesmo, recebe este elemento matéria daquele imediatamente acima, e se a concentração acumulada neste elemento atinge um valor limite acontece uma reação, quer dizer, este elemento passa a fazer parte do substrato e o elemento imediatamente acima passa a ser o novo elemento naquela posição da superfície. Os detalhes do algoritmo são descritos a seguir.

3.1 Descrição do modelo

O método computacional foi implementado na linguagem C. Inicialmente é alocado um bloco contíguo de memória RAM suficiente para todos os elementos de um paralelepípedo, de base L^2 e altura H , que representa o recipiente no qual se encontram os íons em solução. Cada elemento do fluido é representado por um cubo elementar e a ele temos associado um conjunto de dados: posição (x,y,z) , atributo e concentração. O atributo não é outra coisa senão um número, mas esse número especifica a natureza do espaço, representado pelo cubo elementar definido nesse lugar; assim atributo pode ser fronteira (ou obstáculo), substrato ou fluido. Se o atributo for fluido então a este elemento é associado inicialmente um valor de concentração C_0 , o que vale

para todos os elementos do fluido como condição inicial, com exceção daqueles sítios que se encontram nas três camadas mais próximas ao substrato (eletrodo), que adotamos como camada de Helmholtz. Na camada mais próxima ao eletrodo o valor da concentração, α , é escolhido aleatoriamente entre zero e $3C_0$. De forma similar, atribuímos um valor entre zero e $2C_0$ para a camada seguinte e, finalmente, um valor entre zero e C_0 para a próxima camada. Isto está ilustrado na figura 4.

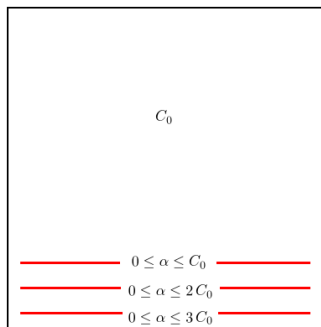


Figura 4 – Concentração nas três camadas inferiores.

Do ponto de vista numérico essa prescrição é feita para se evitar anomalias na corrente, nos tempos iniciais, ocorrendo em um intervalo de tempo necessário para se estabelecer uma boa transição entre reação e difusão. Embora essa suposição pareça exótica ela se justifica pelo fato de ser, em sistemas reais, a camada de Helmholtz, uma região do espaço onde os íons se encontram despidos de suas camadas de solvatação ou as carregam de forma frágil, isto é, com ligações químicas (tipo van der Waals) enfraquecidas. Portanto, é de se imaginar que a densidade de íons na solução possa estar alterada nessa diminuta mas importante região espacial onde os gradientes de potencial

químico são muito mais importantes que os gradientes de concentração. Outras tais anomalias podem surgir se não houver pontos de nucleação em número suficiente nos instantes iniciais do processo de deposição. Lembramos que pontos de nucleação são aqueles pontos que se encontram sobre a superfície do eletrodo e que estão eletricamente ativos, isto é, apresentam um estado de carga que permite a transferência de elétrons desde o substrato a um íon em suas proximidades. Eles são, em última análise, pontos de descontinuidade elétrica localizados sobre a superfície, que funcionam como os pontos de nucleação em um processo de condensação de vapor sobre interfaces sólidas. Os pontos de nucleação, no presente estudo, são escolhidos aleatoriamente ao se iniciar a rotina, sendo o seu número um parâmetro de entrada. Neste modelo consideramos que todo novo material adicionado ao eletrodo é um ponto ativo e, portanto, a partir de certo instante todos os pontos da nova superfície são pontos de nucleação. Efetivamente, a medida que o tempo evolui representamos o eletrodo por uma função $h(x,y)$ que indica a altura do mesmo em relação à sua posição original, ou seja, $h(x,y)$ é a altura em que se encontra a superfície de material depositado que evolui para o interior do sistema.

A dinâmica do modelo consiste das seguintes etapas: **difusão**, que acontece no *bulk* da solução, e **reação**, que acontece na superfície do eletrodo e causa o crescimento do mesmo. Portanto, a função $h(x,y)$ acima seria mais apropriadamente representada por $h(t,x,y)$ pois ela muda com o tempo.

A difusão é bastante simples de se modelar. Usamos a primeira lei de Fick, equação 3.1, que no presente caso é computada examinando-se apenas os seis vizinhos mais próximos de cada elemento do fluido. Assim, sejam C_a a concentração do

elemento em questão e C_b a concentração de seu vizinho. Se a diferença $C_a - C_b$ for positiva então o elemento em questão cede ao vizinho a quantidade de matéria

$$D (C_a - C_b) .$$

Caso esta diferença seja negativa o elemento atual não recebe matéria do vizinho pois isto será feito quando este vizinho for analisado. A ordem como todos os elementos são analisados não importa, pois as atualizações de concentração somente acontecem numa segunda passagem.

Este procedimento é realizado para os seis vizinhos mais próximos e, para poder controlar a concentração corrigida, associamos a cada elemento de fluido não apenas uma concentração, mas duas: uma atual (que se encontra no momento em que se procede ao exame) e uma futura (que será a resultante do processo de análise de todos os elementos de fluido do sistema em uma unidade de tempo numérico, MCS). Após essa lei ter sido aplicada a todo o recipiente, atualizamos os valores da concentração para cada elemento e, somente após isso incrementamos o tempo em uma unidade de MCS (*Monte Carlo Step*). Portanto, pode-se dizer, que o intervalo de tempo no presente modelo é o tempo requerido para um elemento de fluido perceber que há um gradiente de concentração, o que requer a operação de difusão. Obviamente, se um elemento vizinho faz parte da fronteira (se é caracterizado pelo atributo que identifica o elemento de espaço como sendo de fronteira) ou de um obstáculo, a esse elemento não será cedido qualquer íon. Consideramos que todos os pontos de fronteira são eletricamente inertes e, portanto, não exercem nenhuma interação com os elementos do fluido. Estes, por sua

vez, contêm íons em estados solvatados e são consequentemente neutros.

A reação acontece na camada imediatamente contígua ao eletrodo, i.e, aquela que tem a coordenada z igual a $h+1$, a qual admite um processo de difusão exclusivamente lateral ou para cima. O procedimento descrito acima, acerca da difusão, é realizado a partir dos pontos desta camada, os mesmos incluídos, em direção ao *bulk*. Na direção vertical para baixo, os elementos desta camada apenas cedem matéria ao substrato, o que caracteriza a reação.

A reação acontece do seguinte modo: se o elemento abaixo for ativo (isto sempre acontece se $h > 1$, ou seja, quando já existe uma cobertura metálica do substrato de forma que as cargas movem-se livremente sobre esse depósito) então é escolhido um valor aleatório α entre 0 e 1 de tal maneira que a quantidade de íons transferidos será αRC_a , onde C_a é o valor da carga (concentração de íons) do elemento em questão e R a taxa de reação. A nova concentração do elemento analisado é atualizada (subtraída a parte cedida). Isto é feito para todos os pontos que se encontram nessa camada. A etapa seguinte consiste em analisar os pontos sobre o eletrodo e verificar quais receberam material acumulado superior à densidade que vale C_1 , o que justifique um crescimento vertical para cima. Resumindo: as três etapas, reação, difusão e crescimento, são realizadas em ciclo, iniciando-se com a reação.

Ainda falta descrever o modo de crescimento, i.e., a maneira de se incrementar o valor de $h(x, y)$. Esta é a parte mais complexa do modelo e mostrou-se uma tarefa difícil de se implementar. Diversos modos de crescimento foram testados e, no que segue, vamos descrever em detalhes apenas dois deles. Os

modelos simulam apenas crescimento vertical.

3.2 Modo de crescimento um

Ao ser verificado o crescimento, o eletrodo é percorrido duas vezes:

- (i) Na primeira vez cada elemento do eletrodo tem o valor de $h(x,y)$ incrementado de uma unidade (i.e., o substrato se desloca de uma unidade) cada vez que este elemento atinge o limite de acúmulo de matéria que mencionamos acima e, além disso, os vizinhos mais próximos desse ponto passam a ser considerados ativos (tornam-se pontos de nucleação) se ainda não o forem, ou podem ser incrementados para a posição original do elemento central, $h(x,y)$.
- (ii) No segundo exame do eletrodo, para cada elemento é calculado o valor médio de $h(x,y)$ dos quatro vizinhos mais próximos. Se o valor de $h(x_0, y_0)$ do elemento em questão for menor do que essa média este elemento passa a ocupar o valor médio.

A escolha da condição (i) foi feita levando-se em conta apenas a intenção de simular um crescimento plano para o eletrodo, pelo menos localmente. No entanto, isso está longe de garantir crescimento plano globalmente, como se pode observar pelas duas imagens do mostradas na figura 5. Se isto acontecesse não haveria necessidade de se impor a condição (ii). O efeito desta última é de diminuir a rugosidade do eletrodo, sem o qual o tempo de execução do algoritmo se tornaria proibitivo.

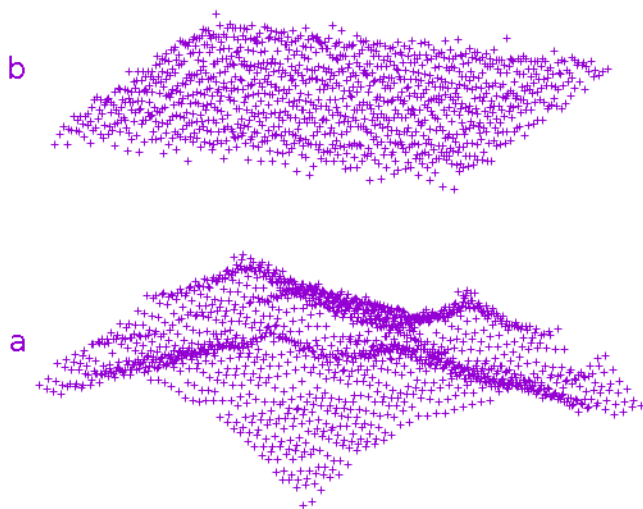


Figura 5 – Perfil da superfície do eletrodo para o modo de crescimento um. Em **a** o eletrodo se encontra dentro do sistema poroso e, em **b** acima deste sistema e dentro do bulk.

Do ponto de vista computacional este modo de crescimento tem a vantagem de permitir resultados rápidos mesmo em sistemas bastante grandes, com bilhões de elementos.

3.3 Modo de crescimento dois

Neste modo o eletrodo é percorrido três vezes:

- (i) Durante a primeira passagem pelos pontos do eletrodo, aqueles que são caracterizados por um $h(x,y)$ mais elevado que o de seus vizinhos, cedem seus íons para os vizinhos, proporcionalmente à diferença de altura entre eles.

- (ii) Quando um ponto de nucleação recebe íons suficientes (C_1) ele tem o valor de $h(x,y)$ acrescido de tantas unidades quantos forem os múltiplos de C_1 acumulados.
- (iii) Examinamos uma terceira vez o eletrodo e calculamos, para cada elemento, o valor médio de $h(x,y)$ dos quatro vizinhos mais próximos. Se o valor de $h(x_0, y_0)$ do elemento em questão for menor do que essa média este elemento passa a ocupar esse valor médio.

Embora a nova condição (i) agora pareça implicar na não existência de pontos no eletrodo mais altos que seus vizinhos, e consequentemente um crescimento mais uniforme do eletrodo, temos neste segundo modo *dois* a ocorrência do oposto, pois como veremos nos resultados, mostrados na figura 6 (página 43), a rugosidade do eletrodo agora cresce indefinidamente.

Este procedimento produz diversos resultados. Um deles é o valor de H-máximo como função do tempo. A estimativa de H-máximo para cada passagem de tempo é crucial para uma redução significativa do tempo de execução do programa, pois a verificação da troca de matéria (difusão) entre os elementos do fluido apenas precisa ser verificada na região que vai desde a superfície do substrato até a altura que chamamos de H-máximo. Isto representa a altura do fluido, a partir da qual ainda não houve alteração no valor da concentração em consequência das perturbações que estão acontecendo perto do eletrodo. Isso pode reduzir o tempo de execução em milhares de vezes, dependendo do tamanho da matriz tridimensional usada. Outro resultado produzido é o valor de h-médio, que não tem relação direta com o H-máximo anterior, pois aqui trata-se apenas do valor médio de $h(x,y)$ que determina, ponto a ponto, a altura do eletrodo.

Considerando que a função $h(x,y,t)$ representa um processo estocástico é natural tratarmos de sua flutuação média quadrática em torno do seu valor médio. Essa grandeza, que é conhecida também pelo nome de dispersão ou ainda rugosidade, é outra informação gerada, assim como a coordenada z do ponto mais baixo do eletrodo. Ainda determinamos nesse processo o valor da corrente, que está associada à totalidade da matéria transferida durante as reações.

3.4 Resultados numéricos

Numerosas simulações computacionais foram por nós realizados, nos quais foram testados diversos valores dos parâmetros, assim como variados sistemas porosos. No que segue mostramos, para fins de comparação, os resultados de simulações realizadas em um meio livre e outro meio poroso específico. O meio poroso consiste de um sistema composto por quatro camadas de esferas colocadas na base de um recipiente, dispostas em geometria BCC.

Inicialmente mostramos, na figura 6, os resultados obtidos em um sistema livre, de dimensões: base 300x300 e altura 3000. Os seguintes parâmetros foram usados: $C_0 = 0.8$, $C_1 = 1.82$ e $R = 0.072$. Na figura 6-A é mostrado um gráfico da densidade de corrente versus tempo (MCS). Um resultado que já é conhecido ([33, 34]), e aqui é apresentado para indicarmos o modo de se determinar o coeficiente de difusão efetivo, que será levado a efeito posteriormente.

Os pontos **a** e **b** nos gráficos indicam o primeiro mínimo e o primeiro ponto a partir do qual a corrente se estabiliza, respectivamente. A existência do ponto **a** é consequência do fato

de haver crescimento do eletrodo. Ele acontece a partir do momento em que o ponto médio do eletrodo tem seu valor de $h(x,y)$ maior do que 1. O ponto **b** ocorre a partir do instante em que o ponto inferior (mínimo da função $h(x,y)$), do eletrodo deixa de ser zero, e isso acontece, no caso do meio livre, exatamente no momento em que o valor da dispersão é máximo.

A seguir mostramos, na figura 7-A, a densidade de corrente fornecida pela mesma simulação, usando um sistema de mesmas dimensões, porém agora contendo quatro camadas de esferas, com 9 nove esferas em cada camada, a partir da base. Cada esfera tem raio 50, portanto, composta de aproximadamente 500.000 *voxels*. Os parâmetros utilizados são os mesmos e o resultado está mostrado na figura 7. Os pontos **a** e **b**, equivalentes ao do gráfico anterior, estão também indicados nesse gráfico. O ponto **b** ocorre no instante em que o valor inferior do eletrodo se encontra no topo do meio poroso, i.e., no momento em que todo o meio poroso se encontra preenchido pelo material depositado, o que pode ser verificado examinando-se o valor inferior do eletrodo. Indicamos na figura 8 o método como determinamos o valor de t_b

O comportamento da densidade de corrente, $J(t)$, durante o intervalo de tempo entre t_a e t_b , das coordenadas do tempo referentes aos pontos **a** e **b**, respectivamente, caracteriza o meio poroso. Estes valores serão usados como referência para tomarmos o valor médio da densidade de corrente

$$\bar{J} = \frac{1}{t_b - t_a} \int_{t_a}^{t_b} J(t) dt . \quad (3.3)$$

Na figura 9 apresentamos os resultados da mesma simulação, agora para o modo de crescimento *dois*. Nesse caso os parâmetros usados foram $C_0 = 0.8$, $C_1 = 0.82$ e $R = 0.02$. Não indicamos

aqui os pontos **a** e **b** correspondentes, porque não usaremos este modo de crescimento para determinar a difusibilidade. Enfatizamos aqui apenas que, para este modo de crescimento a relação entre os valores médios da densidade de corrente, e o coeficiente de difusão, não é linear como no modo de crescimento *um*. Observamos que, embora o sistema poroso seja exatamente como o anterior, com quatro camadas de esferas, no gráfico da densidade de corrente é possível distinguir apenas duas camadas, diferentemente do modelo de crescimento *um* no qual todas se apresentam. Isto se deve ao crescimento bastante irregular da superfície do eletrodo, o que se pode observar na figura 8-B. Nesta figura está mostrado a evolução temporal da rugosidade do eletrodo. Vemos que o crescimento irregular acontece mesmo fora do meio poroso.

A inexistência de algumas camadas de esferas no gráfico da densidade de corrente, indicada por um menor número de picos do que o número de camadas, foi observado em experimentos reais, por Sapoletova e colaboradores [35]. Nesse artigo, pagina 15417,

"It is worth noting that observation of the oscillations is possible only if the following conditions are fulfilled simultaneously: (1) a high quality of colloidal template, and (2) a uniform front of the metal growth along the entire film surface."

Na figura 10 apresentamos, para efeito de comparação, um gráfico da corrente obtida experimentalmente Sapoletova e colaboradores [35].

Dentre os diversos modos de crescimento que experimentamos, gostaríamos de registrar ainda o modo planar. Esse modo

de crescimento revela mais detalhes geométricos do que os outros modos, como se ver na figura 11. Nessa figura se encontra a densidade de corrente versus tempo, para um sistema BCC com três camadas de esferas. Nesse modo de crescimento usamos a espessura do camada depositada como unidade de tempo, pois o MCS mostrou-se inapropriado. A pequena estrutura de dois picos observado nessa figura é a mesma vista nos trabalhos [36, 37] e é devido essencialmente à disposição das camadas de esferas no sistema BCC.

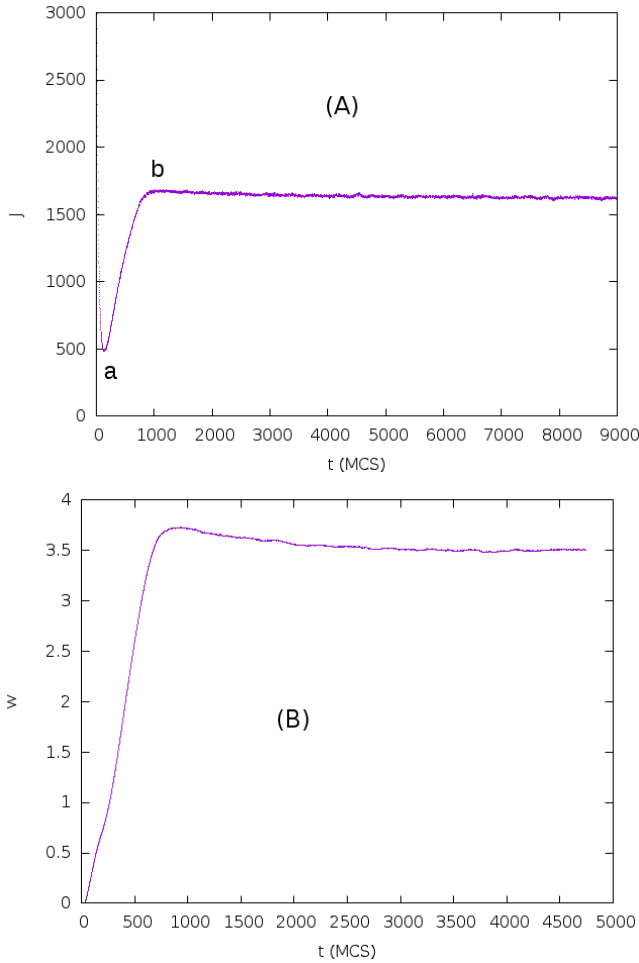


Figura 6 – (A) Densidade de corrente versus tempo para um sistema livre. Os pontos **a** e **b** indicam, o primeiro mínimo e o primeiro ponto a partir do qual a corrente se estabiliza, respectivamente. (B) Rugosidade da superfície do eletrodo, w , versus o tempo (t) em unidades de MCS. Valores utilizados: $C_0 = 0.8$, $C_1 = 1.82$ e $R = 0.072$. A rugosidade se estabiliza devido à condição de relaxação.

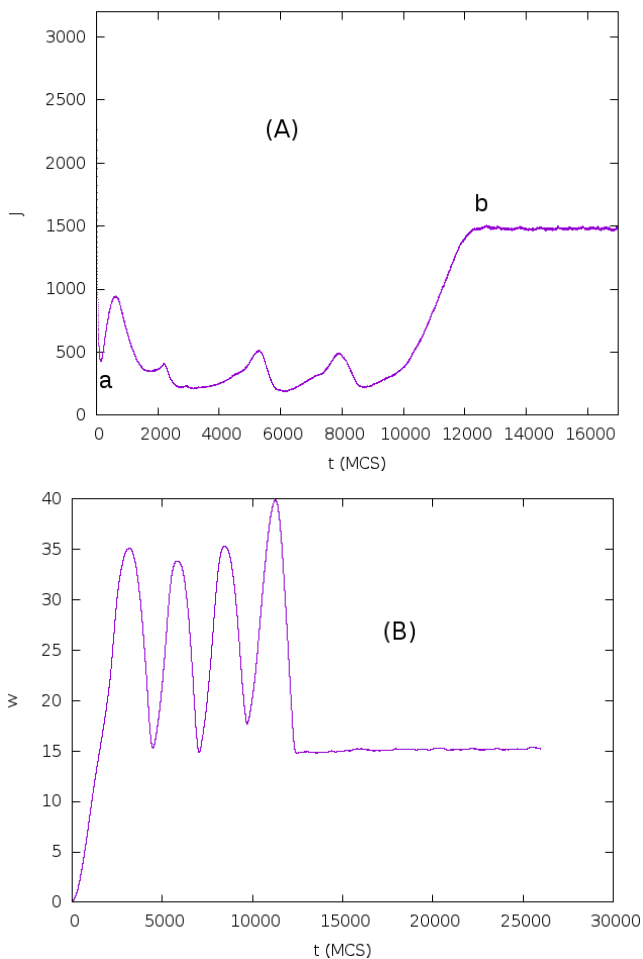


Figura 7 – (A) Densidade de corrente versus tempo para o sistema BCC. Os pontos **a** e **b** indicam, o primeiro mínimo e o primeiro ponto a partir do qual a corrente se estabiliza, respectivamente. (B) Rugosidade da superfície do eletrodo, w , versus o tempo (t) em unidades de MCS. Valores utilizados: $C_0 = 0.8$, $C_1 = 1.82$ e $R = 0.072$.

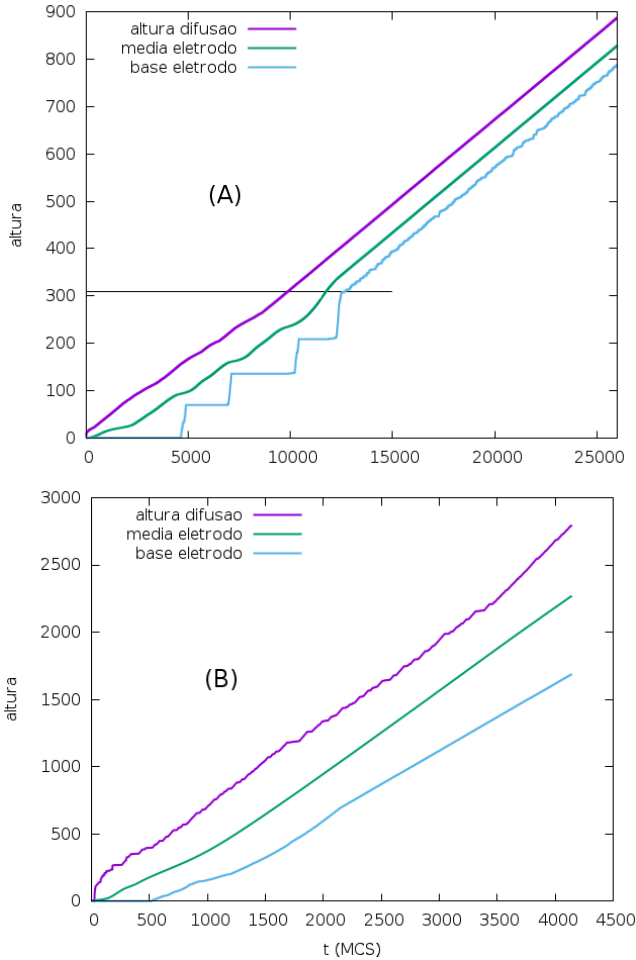


Figura 8 – (A) Alturas da camada de difusão para o modo de crescimento um. A reta horizontal indica a altura do topo da camada de esferas. A interseção desta reta com a curva inferior determina o valor de t_b . (B) Alturas da camada de difusão para o modo de crescimento dois.

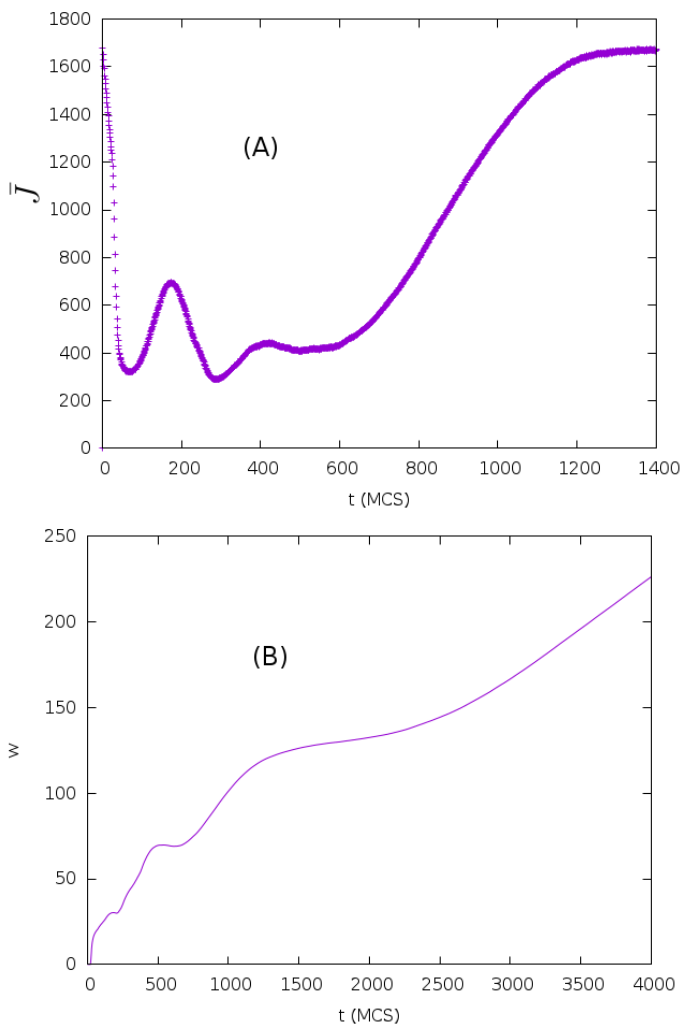


Figura 9 – (A) Densidade de corrente versus tempo para o modo de crescimento dois, sistema BCC, com quatro camadas. Apenas duas camadas são identificadas. (B) Rugosidade da superfície do eletrodo, w , versus o tempo (t) em unidades de MCS. Valores utilizados: $C_0 = 0.8$, $C_1 = 0.82$ e $R = 0.02$.

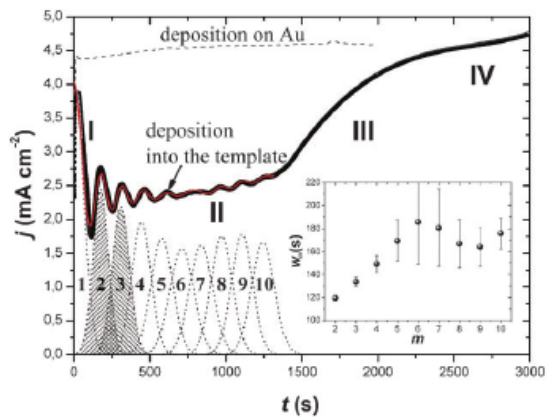


Figura 10 – Perfil da densidade de corrente experimental, resultado da eletrodeposição de Ni em matriz de 10 camadas de esferas. Reproduzido da referência [35].

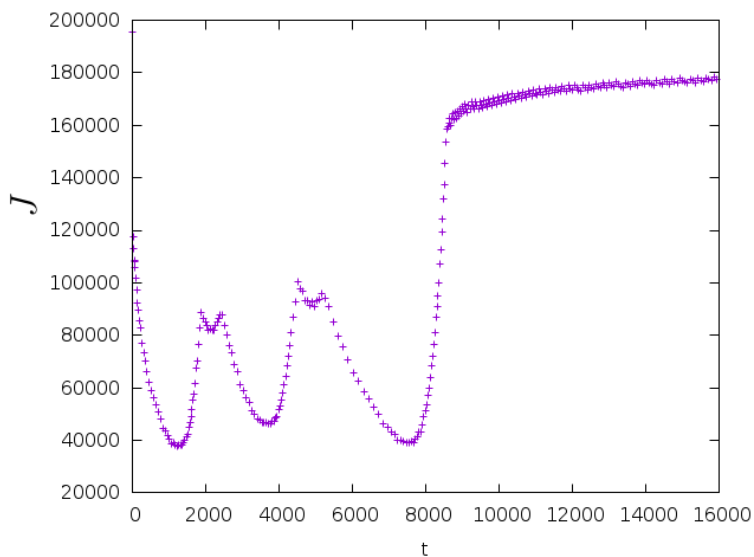


Figura 11 – Perfil da densidade de corrente do nosso modelo com crescimento planar de todo o eletrodo. O tempo (t) aqui é a espessura da camada depositada. Note que esse resultado é semelhante ao obtido nas referências [36, 37].

4 Tortuosidade e constrictividade

Neste capítulo apresentamos as noções de porosidade, constrictividade e tortuosidade de um ponto de vista computacional mas sem perder de vista as ideias intuitivas que estes termos sugerem.

Com exceção possivelmente da porosidade, os outras dois conceitos têm definições bastante obscuras na literatura. Mesmo a porosidade, que é a porcentagem do volume dos espaços vazios em relação ao volume total do ambiente, é discutível se considerarmos a situação ilustrada na figura 12.

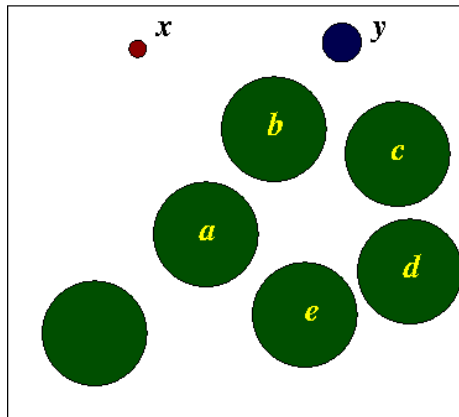


Figura 12 – Exemplo de matriz porosa. Para a partícula x todo o espaço vazio está disponível, enquanto que para a partícula y esse espaço é mais restrito.

A região entre as esferas a , b , c , d e e , não está disponível para a

partícula (y), enquanto que é acessível para partículas menores, como a (x). Ao se medir a porosidade na prática, que consiste em preencher os espaços vazios com um fluido, geralmente gás, não se é levado em conta as regiões que são inacessíveis ao gás, enquanto que a medida da mesma utilizando o modelo presente leva em conta todos os espaços vazios, até mesmo se estes estiverem no interior das esferas. Para evitar essa situação, ao construirmos nossos meios porosos, somente consideramos esferas compactas, o que é inconveniente do ponto de vista computacional, pois todos os *voxels* que compõem as esferas devem estar presentes no arquivo texto que define os pontos materiais, fazendo-o crescer consideravelmente. Mas a situação prevista na figura 12, na qual existem regiões vazias inacessíveis para o fluido é ignorada, e o espaço entre tais esferas é levado em conta no cálculo da porosidade. O mesmo foi observado por Grathwohl [15]. A porosidade estimada em nosso modelo não é, portanto, a porosidade efetiva descrita nas referências [38] e [39]. Estes casos excepcionais são mais prováveis de ocorrerem quando a porosidade é muito baixa.

A fim de facilitar a compreensão dos conceitos de porosidade e tortuosidade observemos a figura 13. Aqui temos um recipiente de volume total V_T , dentro do qual temos o meio poroso. Os pontos materiais são indicados em cor preta. Os espaços vazios (poros) são os pontos em branco cujo volume total é V_b . A porosidade é definida como a razão $\rho = \frac{V_b}{V_T}$. Nesta figura indicamos um ponto superior \mathbf{x} e outro inferior \mathbf{y} . Ligando esses dois pontos temos uma curva em vermelho cujo comprimento seja L_c e temos ainda um segmento reto de comprimento L_r . A tortuosidade do caminho vermelho é $\tau = \left(\frac{L_c}{L_r}\right)^2$. A tortuosidade do meio poroso é a média das tortuosidades de todos tais caminhos

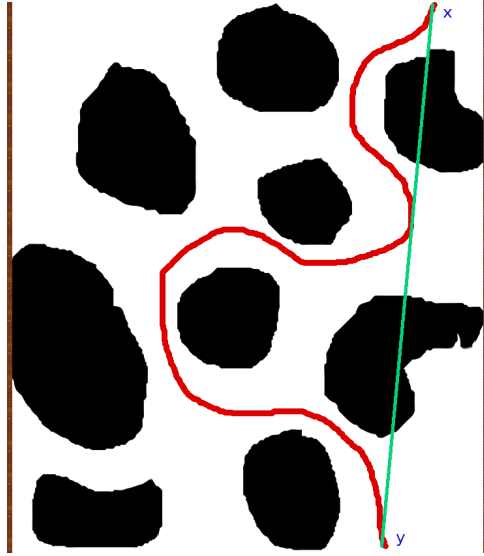


Figura 13 – Sistema poroso.

ligando pontos superiores a pontos inferiores.

Segundo a definição usual, intuitiva, o conceito de constrictividade depende da razão entre o diâmetro da partícula e o diâmetro do poro. Procedendo como Grathwohl [15], seja λ_p este quociente. Grathwohl cita diversas formas distintas, obtidas empiricamente por diversos autores ([40, 41, 42, 43], mesma ordem das fórmulas abaixo) para definir a constrictividade, que transcrevemos a seguir:

$$\begin{aligned}
 \sigma &= (1 - \lambda_p)^2 (1 - 2.104\lambda_p + 2.09\lambda_p^3 - 0.95\lambda_p^5) , \\
 \sigma &= (1 - \lambda_p)^4 , \\
 \sigma &= \exp(-4.6\lambda_p) , \\
 \sigma &= 1.03 \exp(-4.5\lambda_p) .
 \end{aligned}
 \tag{4.1}$$

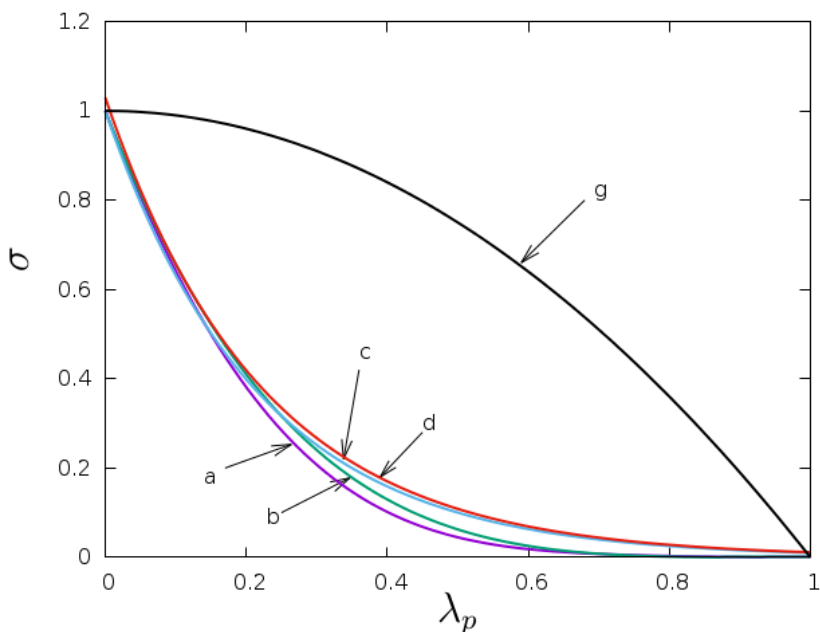


Figura 14 – Constrictividade (σ) versus λ_p , onde λ_p é a razão entre o diâmetro da partícula e o do poro. Curvas **a**, **b**, **c** e **d**, obtidas nas referências [40, 41, 42, 43]. A curva **g** é a proposta do presente trabalho, dada pela equação 4.2.

Observamos na figura 14 que quanto maior for o diâmetro da partícula em relação ao diâmetro do poro, i.e., quanto mais constrito é o poro para a passagem da partícula, menor é o valor da constrictividade! O nome constrictividade não é de fato apropriado pelo que ele descreve, pois ele soa como a medida de quão *estrito* são os espaços e, no entanto, ele mede exatamente o contrário: quão abertos são estes espaços.

O problema com todas estas expressões propostas acima para

a constrictividade é que elas não refletem nenhuma propriedade geométrica do meio poroso. Elas foram obtidas de modo empírico, indiretamente através do cálculo da difusibilidade e escolhidas com o único propósito de se verificar a expressão 1.6. Vamos continuar seguindo a proposta de Van Brakel e Heertjes de se obter os parâmetros porosidade, tortuosidade e constrictividade de modo independente. Propomos assim que a constrictividade deva representar uma quantidade análoga à porosidade, porém em duas dimensões. Note que a porosidade mede uma razão entre volumes, a constrictividade deve porquanto medir a razão entre áreas. Assim ela deve ser a porcentagem da área livre na seção transversal do poro excluindo-se a área da seção transversal da partícula, ou seja,

$$\sigma = \frac{\Delta_l^2 - \Delta_p^2}{\Delta_l^2} = 1 - \lambda_p^2, \quad (4.2)$$

onde Δ_l e Δ_p são os diâmetros do poro e da partícula, respectivamente.

Para efeito de comparação estão mostradas na figura 14 as diversas expressões para a constrictividade. A que se refere à nossa proposta, equação 4.2, é a curva superior (**g**), que difere em larga escala das outras curvas, para valores de λ_p longe de zero. Entretanto, esses valores de λ_p são exceções, pois para valores usuais de porosidade o tamanho das partículas é muito menor do que as dimensões do poro e, portanto, o valor usual de λ_p está perto do zero, e neste caso a diferença entre as funções não é assim tão acentuada.

Vamos apresentar agora um modelo geométrico que nos permite dar uma noção mais adequada para as quantidades tortuosidade e constrictividade.

Consideremos um paralelepípedo de lados M, N, H . Dentro do mesmo se encontram pontos materiais e espaços vazios. O método consiste essencialmente em determinar todos os caminhos que ligam a face inferior (**base**) à face superior do cubo (**topo**) através dos espaços vazios, e que têm seção transversal uniforme, ao longo de todo o percurso, de diâmetro fixo. Em outras palavras, estamos procurando por túneis dentro dos quais as partículas se deslocam. Inicia-se buscando os caminhos cuja seção transversal tenha o diâmetro de uma única partícula, $r = 1$. Se não houver tal caminho, então não existe percolação entre a base e o topo. Isto ocorre, por exemplo, se a porosidade for muito baixa. Havendo tal caminho passa-se a procurar os caminhos com $r = 2$, e assim sucessivamente, até que encontremos um valor de r para o qual nenhum caminho aberto existe. Para cada r , determinamos o valor da tortuosidade associada a cada caminho encontrado, e também da constrictividade do seguinte modo:

- Para cada ponto do topo que é o final de um dos caminhos anteriormente descritos, tem-se informação acerca da distância total do percurso assim como do ponto de origem na base. Dividindo-se essa distância percorrida pelo comprimento do segmento de reta desde o ponto no topo até o ponto de origem na base temos um certo valor $t \geq 0$. A tortuosidade é o quadrado deste valor: $\tau = t^2$ [15]. Esta é a tortuosidade de um único caminho. O valor da tortuosidade, de cada caminho encontrado, é armazenado, para o cálculo posterior da sua média.
- para se determinar o valor da constrictividade de um único caminho, utilizamos a nossa definição 4.2 e podemos mos-

trar que, nesse caso,

$$\sigma = 1.0 - \frac{1}{(2r + 1)^2} ,$$

onde r é o raio em questão e $2r + 1$ é o lado do quadrado que é a seção transversal do caminho. Nenhuma média precisa ser tomada no caso da constrictividade, pois todos os caminhos têm a mesma seção transversal.

Ao final do último valor de r , é computada a média das tortuosidades de todos os caminhos encontrados, para todos raios, enquanto que o valor de constrictividade adotado para o sistema é o valor máximo de σ para o qual houve percolação.

O algoritmo que implementa este modelo está detalhado no Apêndice A desta Tese. Devido a limitações de memória, conseguimos implementar nossos cálculos usando cubos de no máximo $L=1500$; nesse caso a memória RAM necessária utilizada foi de cerca de 64 Gigabytes.

No que segue vamos descrever a estrutura geral e a dinâmica do algoritmo. A estrutura básica, denominada de **célula**, contém as informações necessárias para a implementação do algoritmo. Cada elemento (célula) possui um *atributo*, que é utilizado para se poder controlar a dinâmica das listas. O valor numérico *distância* informa a distância que já foi percorrida por uma partícula que se encontra neste ponto e segue até o topo. O algoritmo é tal que cada parâmetro distância sempre fornece o comprimento do caminho mais curto entre todos os caminhos possíveis. A informação da posição do ponto na base do qual provém o elemento em questão é armazenada em cada passo deste processo.

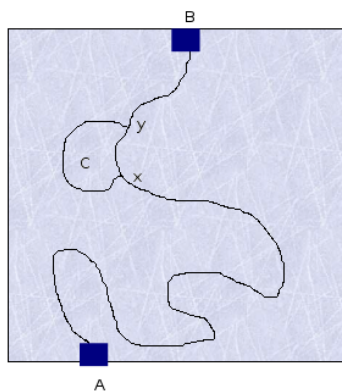


Figura 15 – Caminho ligando o ponto **A** da base ao ponto **B** que se encontra no topo. A partir do ponto **x**, dois caminhos levam ao ponto **y**. Nesse caso apenas o comprimento do arco mais curto é levado em conta ao se calcular o comprimento total.

4.1 O algoritmo

A lógica central do algoritmo consiste em levar em conta apenas os pontos mais interiores, que estão longe da fronteira, pois são estes os que estarão em movimento mais acentuado. Esse conjunto é definido do seguinte modo: Para cada número r fixo consideramos o conjunto dos pontos cuja distância até o mais próximo ponto material seja maior do que r . Denotemos esse conjunto por Ω . Construímos agora duas listas de pontos da seguinte forma:

No início todos os pontos de Ω que se encontram na base do paralelepípedo são colocados numa lista temporária e, a seguir, transferidos para a lista X . A lista Y é formada por todos os pontos de Ω que se encontram na fronteira de um pequeno

cubo de lados $2r + 1$ que tem como centro algum ponto da listaX. Como vários pontos da listaX satisfazem esta condição, é escolhido aquele tal que a distância total até a base seja a menor possível. Cada ponto colocado na listaY durante este processo herda as coordenadas do ponto de origem na base, do ponto escolhido da listaX. Durante a construção da listaY todos os pontos de Ω cuja distância à listaX é menor ou igual a r são marcados como já visitados. Isso evita, entre outras coisas, que entremos num *loop* infinito. Depois que todos os pontos possíveis de Ω são colocados na listaY, essa lista substitui a listaX e construímos uma nova listaY seguindo a mesma prescrição. Durante o processo de construção da listaY, a partir da listaX, cada ponto de Ω que for candidato para entrar na listaY e se encontra no topo do paralelepípedo é colocado numa lista final e não na listaY. Esse processo para no momento que o tamanho da listaY for zero, i.e., não haverá mais pontos para formar tal lista. A partir desse momento teremos construído a lista de pontos no topo, cada ponto da qual contém informação acerca do ponto de origem na base, por um certo caminho mais curto, e também o comprimento deste caminho.

Os pontos que formam as listas referidas acima devem conter indicação de sua origem assim como de sua posição. A especificação completa de cada um destes pontos está descrita no Apêndice A.7.

O modelo simula o modo como um fluido penetra num meio poroso e, portanto, percorre **todos** os caminhos possíveis, não importando a direção tomada por este caminho. A maioria dos caminhos são no entanto descartados, ora por eles não atingirem a superfície ou porque constituem percursos alternativos, mais longos, entre dois pontos. Ao se computar a distância percorrida,

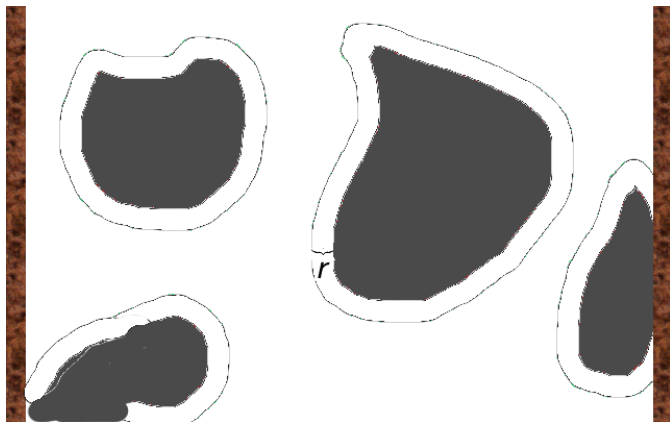


Figura 16 – Pontos que estão à distância r dos blocos materiais.



Figura 17 – Em verde estão os elementos do conjunto Ω .

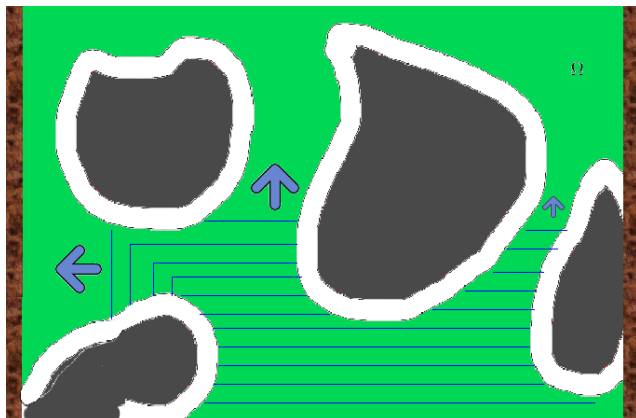


Figura 18 – Evolução das listas.

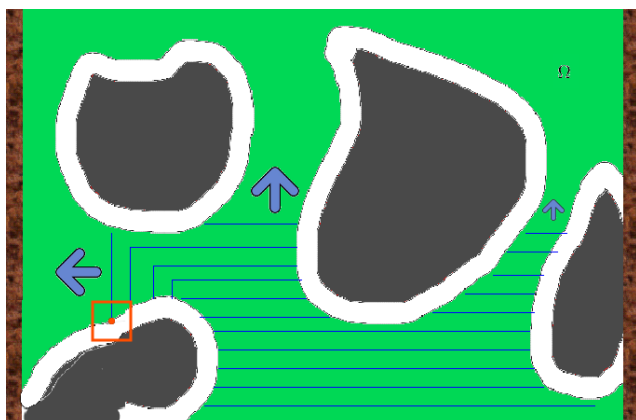


Figura 19 – O pequeno quadrado indica como se constrói a próxima lista.

apenas o caminho mais curto é levado em conta. Numa situação como na figura 15, ao se chegar no ponto indicado por y , que é ponto final de dois caminhos diferentes, a distância do caminho mais curto é adotado. Para garantir isso, em cada passo, descrito no algoritmo acima, a distância até o ponto mais próximo da lista anterior é armazenada na informação do ponto. O código correspondente a isto está descrito no Apêndice A.8.

O algoritmo pode ser melhor detalhado explicando o que acontece com cada elemento da listaX: Inicialmente, todos os pontos interiores ao quadrado de centro X e raio r são marcados como *visitados*. Isto evita que o processo de construção das lista retorne a estes pontos. Depois, cada ponto da fronteira deste quadrado é examinado. Se tal ponto não pertence ao conjunto Ω o mesmo é descartado. Se pertence a Ω então verificamos se o mesmo não foi visto antes. Caso afirmativo, marcamos como já visto, e atualizamos sua distância. Se este ponto se encontra no topo do paralelepípedo, é inserido numa lista final, caso contrário é inserido na listaY, e é atualizada sua distância. Este procedimento continua até serem esgotados todos os pontos da lista listaX. Neste momento a listaY passa a ser a listaX e voltamos ao processo anterior. O procedimento para quando não houver nenhum outro ponto para se colocar na listaY.

Durante a execução do programa a quantidade de pontos que constitui a listaX é mostrada cada vez que a lista é criada. Um exemplo disto está exibido no Apêndice, Listing A.9.

Um contador indica quantos pontos fazem parte da listaX. Vemos que estes valores oscilam, e é natural que podem assumir valores bastante grandes dependendo dos obstáculos encontrados. O tamanho das últimas listas diminui, pois nestas listas muitos pontos da fronteira estão no topo do paralelepípedo e,

portanto, não se tornam pontos da lista Y , e sim da lista final.

4.2 Resultados numéricos

Nesta seo, usaremos a expresso da difusibilidade com o significado do resultado da expressão $\frac{\rho\sigma}{\tau}$ (ver 1.6). Os sistemas porosos considerados consistem de um paralelepípedo de altura h e volume $V_0 = hA_0$, onde A_0 é a área da base. Sendo assim, para um dado valor, ρ , da porosidade, o maior valor da difusibilidade é $Q = \rho - \frac{1}{A_0}$. Isto é fácil de se deduzir pois, fixado um valor da porosidade, basta observar que o menor valor possível da tortuosidade seria se houvessem apenas caminhos retos em direção ao topo, o que leva a termos $\tau = 1.0$, enquanto que o maior valor da constrictividade acontece quando houver apenas um caminho. Isto acontece quando esse caminho for um cilindro. Seja $V_1 = hA_1$ o volume deste cilindro. Temos que $\rho = \frac{V_1}{V_0} = \frac{A_1}{A_0}$ e $\sigma = \frac{A_1-1}{A_1} = 1 - \frac{1}{A_1} = 1 - \frac{1}{\rho A_0}$, o que leva à afirmação acima.

Passemos agora a observar os resultados obtidos durante as simulações computacionais. Primeiramente, consideramos sistemas compostos de esferas regularmente dispostas. Os sistemas são formados a partir de um bloco sólido de dimensão $1000 \times 1000 \times 60$, do qual foram extraídas esferas escolhidas aleatoriamente, cujos raios variam entre 4 e 13, enquanto que o número de tais esferas serve para controlar a porosidade. Para estes sistemas o valor da difusibilidade está representado pelos pontos verdes. O motivo de ter sido usado um paralelepípedo com estas dimensões ao invés de um cubo de lado 60, foi, primeiro, de destacar a isotropia, e, segundo, de aumentar a probabilidade de haver percolação para baixa porosidade. Dimensões semelhantes são também usadas em experimentos para se calcular a

difusibilidade em laboratório [44].

Na figura 20 é mostrado um gráfico comparando a estimativa de Maxwell com os resultados que obtivemos para esses sistemas aleatórios. A diagonal (em azul) representa o valor máximo da difusibilidade, que, como vimos acima, é dado por $Q = \rho - \frac{1}{A_0} = \rho - 0.000001 \approx \rho$, onde A_0 é a área da base do sistema, i.e. $A_0 = L^2$. A estimativa de Maxwell, $Q = \frac{2\rho}{3-\rho}$, é o arco (preto) indicado por (M) nesta figura.

Convém chamar a atenção que a curva de Maxwell é usada em vários trabalhos para efeito de comparação. Na referência [29] são apresentados modelos teóricos e resultados experimentais para o comportamento da difusibilidade em função da porosidade. Como vimos na figura 20 os nossos resultados também estão bastante próximos do previsto por Maxwell.

Observe que todos os pontos do retângulo que estão abaixo da diagonal na figura 20 são valores possíveis para a difusibilidade. O fato de termos obtido apenas valores no entorno da curva de Maxwell, reflete a isotropia dos sistemas escolhidos. Para sistemas preparados artificialmente pode-se obter difusibilidade que se afastam dessa curva.

Observe ainda que para porosidade muito baixa o valor da difusibilidade é zero, o que indica que nestes pontos não há percolação. Como estamos considerando aqui um sistema de tamanho $L \times L \times H$ é natural considerar o seguinte problema: seja λ a razão entre L e H . Para cada valor de λ , qual o valor do limiar de percolação associado à esse valor de λ ? Notamos que quanto maior for o valor de λ mais aproximadas está nossas estimativas daquelas obtidas por Maxwell.

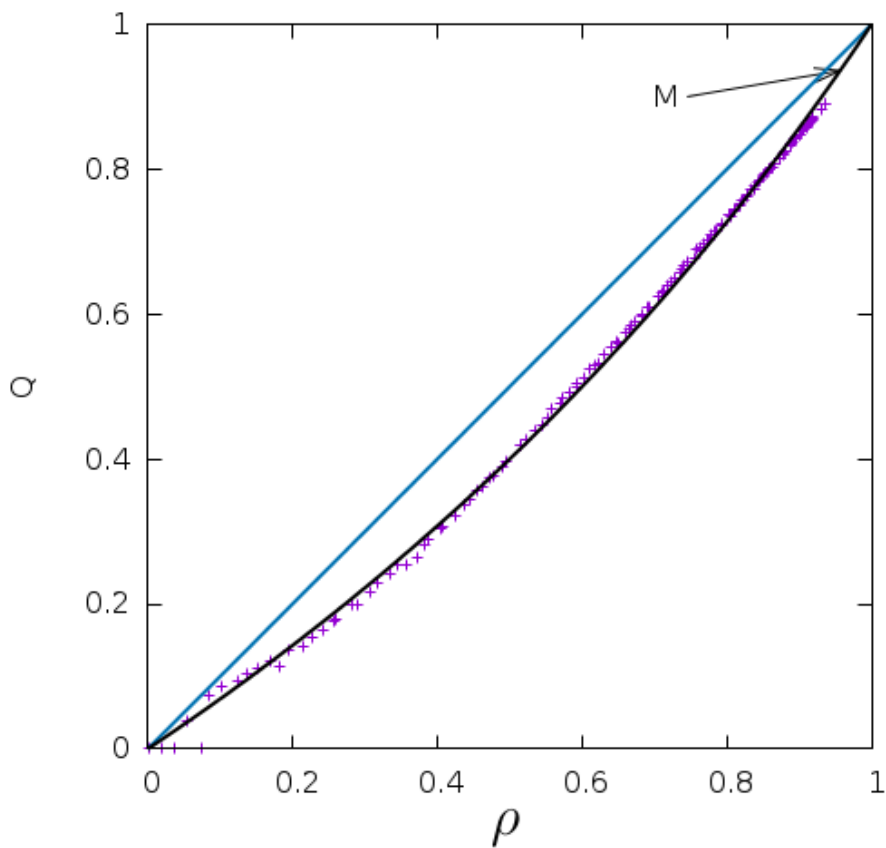


Figura 20 – Difusibilidade (Q) versus porosidade (ρ) para sistemas porosos aleatórios. A estimativa de Maxwell [9], é a curva (M). Os pontos marcados por (+) representam os resultados obtidos com nosso modelo. A reta, diagonal, é o valor máximo possível para a difusibilidade.

4.3 Porosidade, tortuosidade e percolação

Nesta seção todos os sistemas considerados são cubos de lado L .

Para um dado sistema poroso, os parâmetros porosidade, tortuosidade e constrictividade são em geral independentes. No caso de sistemas isotrópicos observa-se, no entanto, uma relação entre eles. No artigo [45], de L. Shen e Z. Chen, está exposto um resumo sobre o assunto, assim como relações entre tortuosidade e porosidade. Vamos aqui considerar o mesmo analisando o modelo de poros esféricos discreto.

Os sistemas considerados inicialmente consistem de poros esféricos de raio um: de um cubo de lado $L = 371$ são retirados, aleatoriamente, esferas de raio um, o que, em nosso modelo discreto, não passam de cubos unitários. Com a quantidade de cubos retirados controlamos a porosidade. No primeiro sistema 100 cubos unitários são retirados, o que nos dá um sistema com porosidade $\rho = 0.000002$. No segundo e demais o número de cubos retirados é igual ao número anterior acrescido de 700.000. Isso continuou até chegar ao número 254.800.000 de cubos unitários retirados, o que produz um sistema com porosidade $\rho = 0.993086$. Para cada um desses 364 sistemas, foi calculado a tortuosidade e a difusibilidade. Os resultados estão mostrados nos gráficos da figura 21. Na figura 21-A está um gráfico da tortuosidade como função da porosidade. Observamos que o resultado é análogo ao obtido por Zalc e colaboradores, na referência [46], embora os sistemas porosos sejam diferentes. Zalc considerou esferas sólidas sobrepostas. Para obter todos os valores possíveis de porosidade ele considerou os centros das esferas fixos e variou o raio, admitindo que uma mesma região do espaço fosse ocupado por mais do que uma esfera. Resultado

análogo também pode ser visto na referência [45]. Na figura 21-B encontra-se o gráfico da difusibilidade como função da porosidade. A linha vertical na posição $\rho = 0.43$ corresponde ao valor da difusibilidade $Q = 0.3$ o que está em conformidade com os valores obtidos, empiricamente, para um sistema de esferas de vidros [12].

4.3.1 O limiar de percolação

O conceito de percolação foi introduzido em 1957, por Broadbent and Hammersly [47], para descrever a passagem de um fluido através de um meio poroso. Na figura 22-B está uma representação da ideia original de percolação. É nesse sentido que vamos usar esse termo. Portanto, quando falarmos de percolação queremos dizer *void percolation*.

Consideremos um sistema de esferas sobrepostas, colocadas aleatoriamente dentro de um recipiente cúbico de lado L . No caso contínuo, se as esferas têm todas o mesmo raio, o limiar de percolação é 0.03, e isso não depende do valor do raio considerado. No nosso caso, discreto, o limiar é maior do 0.03 e depende do raio das esferas: quanto maior for o raio, menor é o limiar de percolação e este converge para o valor contínuo quando o raio cresce. Na figura 24 encontram-se nossos resultados para três diferentes sistemas discretos. O lado dos recipientes é $L = 693$ para o sistema no qual as esferas tinham raios 3 ou 4 e $L = 713$ para os outros sistemas cujas esferas tinham o mesmo raio.

Que o limiar de percolação, para sistemas discretos como o aqui considerados, depende dos raios das esferas foi observado, por exemplo, por Powell [53] para sistemas de esferas duras empacotadas sem sobreposição.

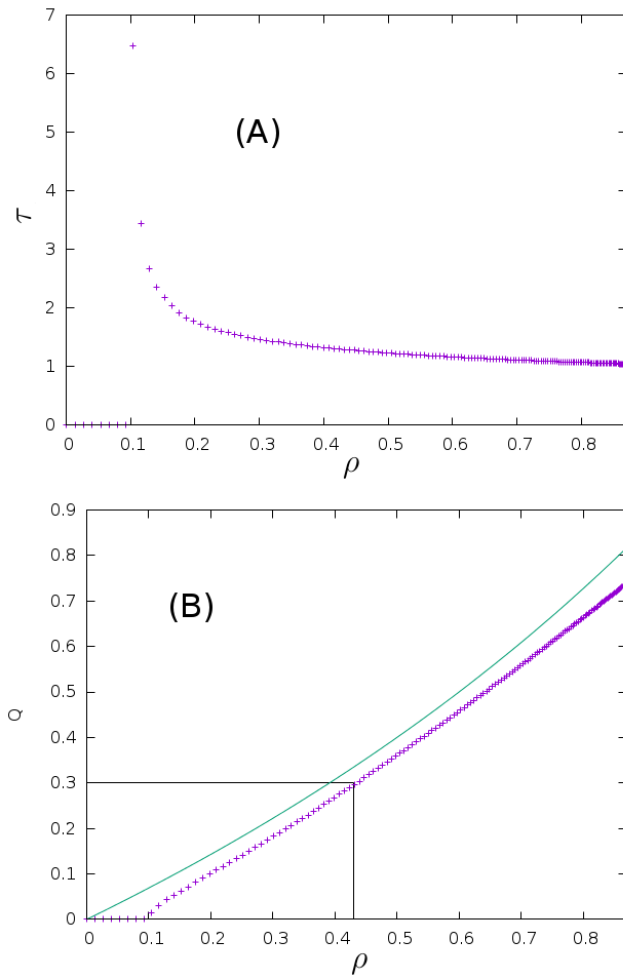


Figura 21 – (A) tortuosidade (τ) versus porosidade (ρ). (B) difusibilidade (Q) versus porosidade (ρ) para sistemas aleatórios de poros cúbicos. A curva contínua é a estimativa de Maxwell. O aspecto discreto do modelo é a causa da separação entre as curvas nesse caso.

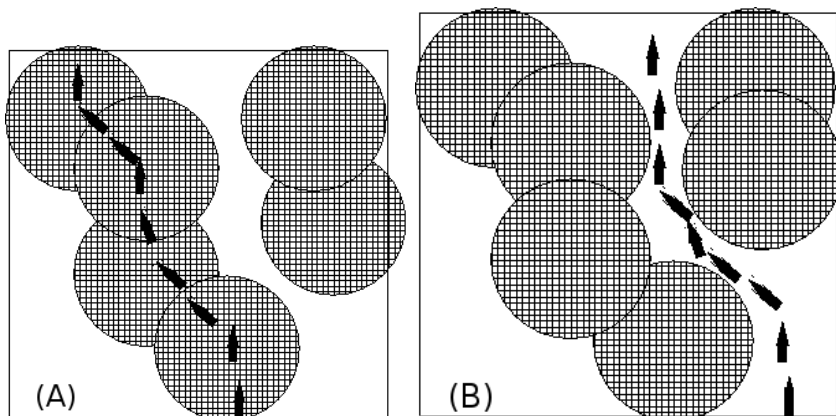


Figura 22 – Dois tipos de percolação. (A) percolação contínua. (B) percolação no vazio.

Uma possível explicação para o fato de haver diferenças no valor do limiar de percolação entre o presente modelo discreto e o modelo contínuo seria a seguinte:

No modelo contínuo um possível caminho seria o caminho (A) na figura 23. No modelo discreto o caminho correspondente está indicado por (B), na mesma figura. Observa-se que no modelo discreto a região exterior ao caminho é maior devido ao fato de as esferas somente possuírem centro de coordenadas inteiras.

Este volume extra altera a porosidade. Por exemplo, no caso em que o caminho (B), na figura 23, é o espaço vazio haverá menor volume vazio em comparação com o caso contínuo e, portanto, a porosidade será menor. Este é o caso dos poros esféricos.

No sistema inverso acontece exatamente o contrário: o volume vazio é maior do que o do caso contínuo e, portanto, a porosidade é maior no instante em que acontece a primeira percolação.

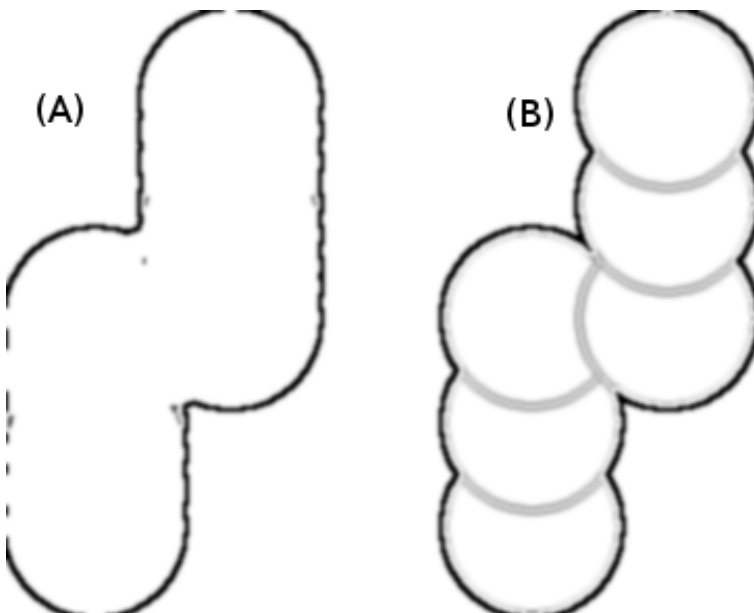


Figura 23 – Caminhos no modelo contínuo (A) e no modelo discreto (B).

No caso contínuo, em que os raios das esferas são diferentes o limiar é menor do que 0.03, como mostrou Rintoul [48]. Não observamos isso no caso discreto, talvez devido à restrição no tamanho necessário do sistema, para se observar esse fenômeno.

Consideremos agora o caso de poros esféricos. Para o modelo contínuo o limiar de percolação é $P_c = 0.289$ para esferas de mesmo raio. No nosso modelo, discreto, o limiar de percolação depende do raio das esferas e é menor do que o do caso contínuo. Na figura 25 mostramos o resultado de dois sistemas.

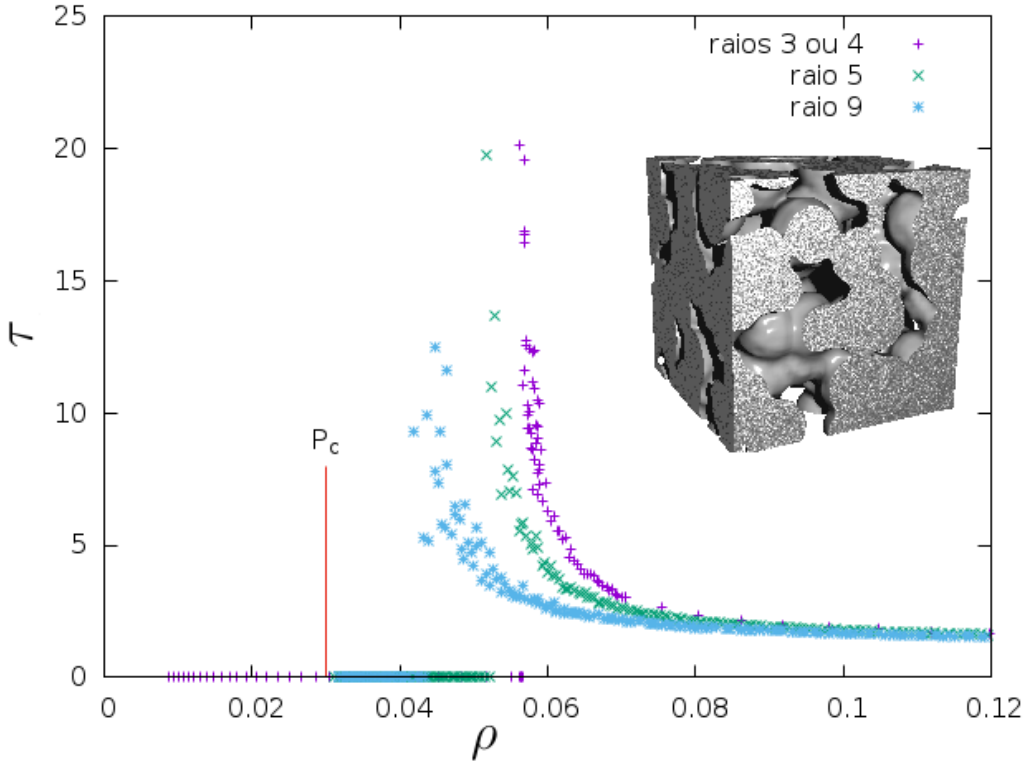


Figura 24 – Tortuosidade versus porosidade. Sistemas de esferas sobrepostas. O limiar de percolação para o caso contínuo é $P_c = 0.0301$. No caso discreto o limiar de percolação se aproxima de P_c a medida que se aumenta os raios das esferas.

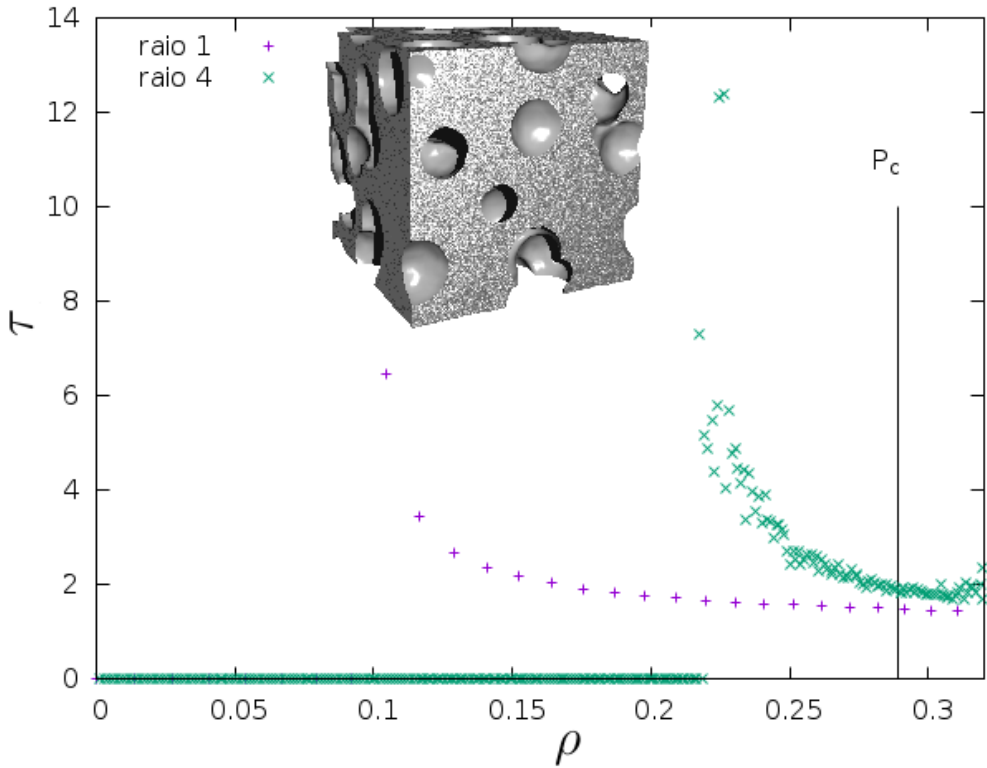


Figura 25 – Tortuosidade versus porosidade. Sistemas de poros esféricos. O limiar de percolação para o caso contínuo é $P_c = 0,289$. No caso discreto o limiar de percolação se aproxima de P_c a medida que se aumenta os raios das esferas.

4.3.2 Desvantagens do aspecto discreto do método

Devido ao fato de nosso método para a determinação da tortuosidade buscar percolação somente através de caminhos com seção transversal discreta (1,9,25, etc.), surgem efeitos indesejáveis cada vez que tais caminhos ocorrem pela primeira vez a medida que se aumenta a porosidade: uma discontinuidade no gráfico da tortuosidade.

Ilustramos esse efeito na figura 26 onde apresentamos o gráfico da tortuosidade versus porosidade para sistemas de esferas sobrepostas. O lado do recipiente cúbico é $L = 693$. As esferas sobrepostas têm raios 3 ou 4, escolhidos aleatoriamente. Para valores de ρ abaixo de 0.056 não há percolação e, portanto, foi associado o valor zero para a tortuosidade. Na posição $\rho = 0.056$ acontece o primeiro caminho de seção transversal 1. A partir deste valor de ρ existem mais caminhos percolantes, porém todos de mesma seção transversal 1, cuja média de tortuosidade decresce gradativamente, enquanto o número de tais caminhos aumenta. Na posição $\rho = 0.314$ temos a existência do primeiro caminho de seção transversal 9, o qual tem tortuosidade muito maior do que os caminhos de seção 1 o que causa o valor médio ter um acréscimo brusco. A partir deste valor de ρ tem-se caminhos de seções 1 e 2 em grande número, até o valor de $\rho = 0.57$ onde aparece o primeiro caminho de seção transversal 25, e assim sucessivamente. Seria interessante obtermos o comportamento do limiar de percolação como função da área da seção transversal. Mostramos na figura 27 estas funções para dois sistemas aleatórios.

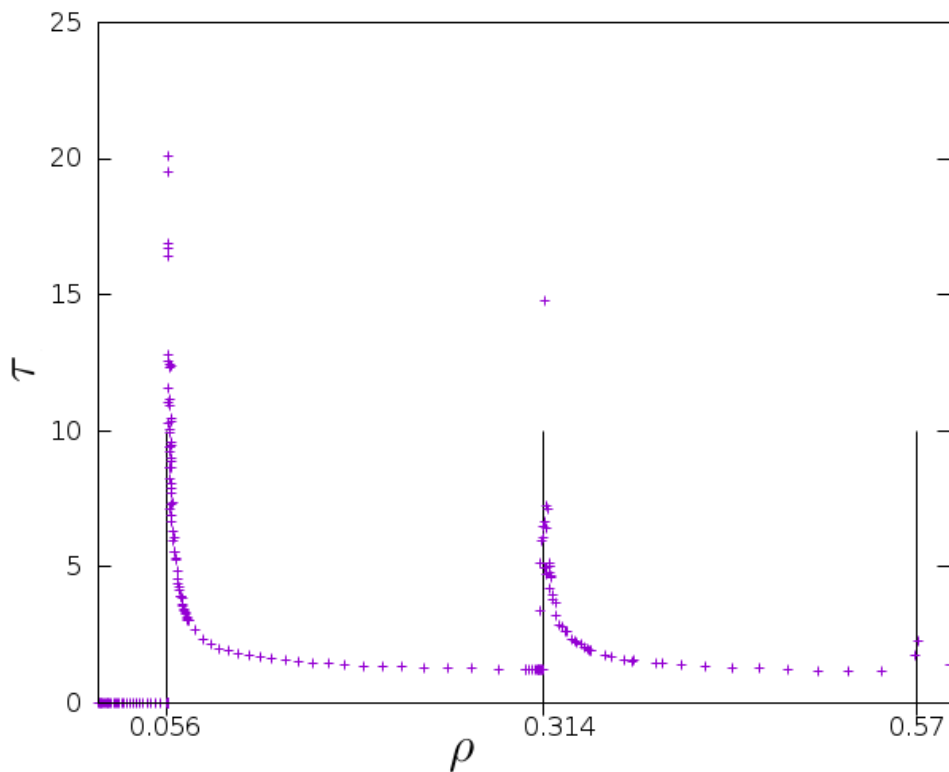


Figura 26 – Tortuosidade (τ) versus porosidade (ρ) para o modelo de esferas sobrepostas. Cubo de lado $L = 693$ e esferas de raios 3 ou 4, escolhidas aleatoriamente.

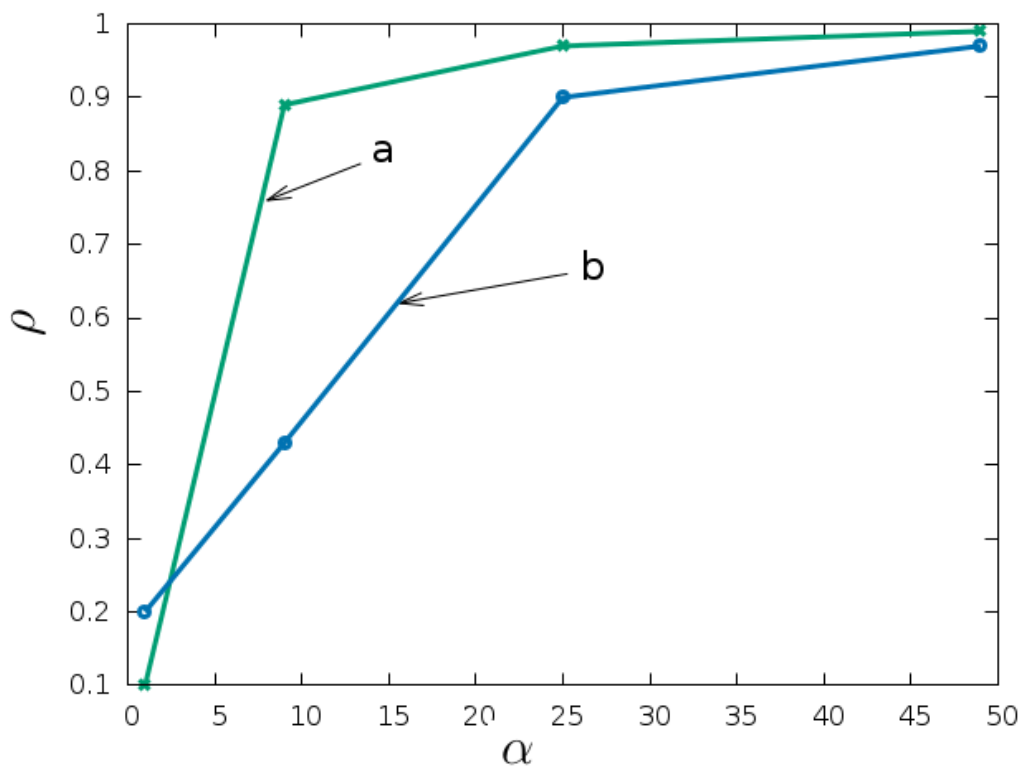


Figura 27 – Porosidade (ρ) versus área de seção transversal α . A curva (a) refere-se aos sistemas de raio 1, enquanto que a curva (b) refere-se a sistemas de raio 4. As linhas são guias para os olhos.

5 Difusibilidade

Vamos agora examinar a afirmação de que as duas expressões para Q apresentadas na Introdução, equações 1.1 e 1.6, coincidem. Em outras palavras queremos testar se a expressão

$$D_{eff} = \frac{\rho\sigma}{\tau} D \quad (5.1)$$

é correta. Para tanto, ainda falta decidir como se calcular D_{eff} . Os demais parâmetros foram definidos no capítulo 4, enquanto que D é o coeficiente de difusão num meio livre.

A primeira ideia que vem em mente, porque é a mais simples, é a de que o valor médio da corrente num certo intervalo de tempo deve ser proporcional ao coeficiente de difusão efetivo no meio durante este mesmo intervalo de tempo. Sendo assim definimos o coeficiente de difusão equivalente, D_{eff} , de um certo fluido, em meio não livre, para o intervalo de tempo entre t_0 e t_1 , como o coeficiente de difusão, que deveria ter o mesmo fluido, em um meio livre, para produzir a mesma corrente média. É razoável considerar que o coeficiente de difusão seja proporcional ao valor médio da densidade de corrente no intervalo em consideração. Embora seja isto apenas uma proposta, não requerendo portanto justificativa, podemos aqui evocar um resultado obtido por volta de 1930 por Ilkovic.

Fazendo uso da segunda lei de Fick (equação da difusão), Ilkovic [55] obteve a seguinte fórmula, para a corrente na base do eletrodo, no caso estacionário

$$J = \frac{I}{q} = zFD \left(\frac{c - c_0}{\delta} \right) , \quad (5.2)$$

e no caso não estacionário

$$J = \frac{I}{q} = zFD \left(\frac{c - c_0}{\sqrt{\pi Dt}} \right), \quad (5.3)$$

onde q é a área ativa do eletrodo e δ é a espessura da camada de difusão, cuja existência havia sido proposta por Nernst. Esta fórmula é bem conhecida em química analítica e pode ser encontrada em qualquer livro texto sobre o assunto, como por exemplo, na página 12 da referência [55]. As condições requeridas por Ilkovic eram de estado estacionário e eletrodo com superfície plana. Naturalmente, o nosso caso não cumpre as condições requeridas para a validade da equação 5.2 mas ela sugere uma relação linear entre o valor médio da densidade de corrente e o valor do coeficiente D , pois no caso do método de crescimento *um*, a espessura da camada de difusão, i.e., o valor de δ acima, é o intervalo entre a altura de difusão e a média do eletrodo na figura 7, o qual é praticamente constante. Podemos verificar isso calculando essa média para algumas simulações, cada um dos quais diferindo dos demais apenas no coeficiente de difusão. Isso é mostrado na figura 28-A. Cada ponto, que constitui a curva L_1 nessa figura, representa o valor médio da densidade de corrente, no intervalo de tempo, indicado na figura 28-B pelo número **1**, correspondente ao experimento usando-se o coeficiente de difusão associado à esse ponto. Analogamente, os pontos que constituem a curva L_2 representam o valor médio da densidade de corrente, calculado no intervalo indicado por **2** na figura 28-B.

Vemos que a curva L_1 é, aproximadamente, um segmento de reta. O mesmo não se pode dizer da curva L_2 , cujo crescimento sugere uma lei de potência, e é consequência da mudança da rugosidade do eletrodo a partir do instante em que a camada

porosa está totalmente coberta. Quanto menor for o coeficiente de difusão, maior tempo faz-se necessário para preencher a camada porosa e isso resulta numa maior rugosidade do eletrodo. Se o meio no qual foram feitas as simulações, fosse livre, as duas curvas L_1 e L_2 anteriores seriam retas. Vamos portanto comparar o coeficiente de inclinação da reta L_1 acima, com os coeficientes de inclinação obtidos para um meio livre.

O coeficiente de difusão efetivo, que denotaremos por D^* , passa a ser definido como segue: tomamos o valor médio da corrente no intervalo de tempo em questão, e comparamos esse valor com o valor medio da corrente obtido em um sistema livre, porém com os mesmos parâmetros. Formalmente

$$D^* = \frac{J_m}{J_0} D_0 \quad (5.4)$$

onde J_0 e D_0 são respectivamente a densidade de corrente média e o coeficiente de difusão para um sistema livre, e J_m é a densidade de corrente média (tomada apenas na região de interesse) do sistema não livre.

Assim, a difusibilidade será aqui definida como o quociente entre a média da densidade de corrente para um sistema poroso e a média para um sistema análogo, porem livre.

O intervalo no qual é tomado a média para o sistema poroso é aquele indicado pelo número 1 na figura 28-B, i.e, é o intervalo entre o tempo no qual a corrente tem o primeiro valor mínimo e o menor valor do tempo a partir do qual a corrente se estabiliza.

Temos ainda que decidir sobre quais intervalos de tempo devemos tomar o valor médio da corrente para o sistema livre. Vamos considerar 4 possibilidades.

- (i) análogo ao do sistema poroso: intervalo entre o ponto de

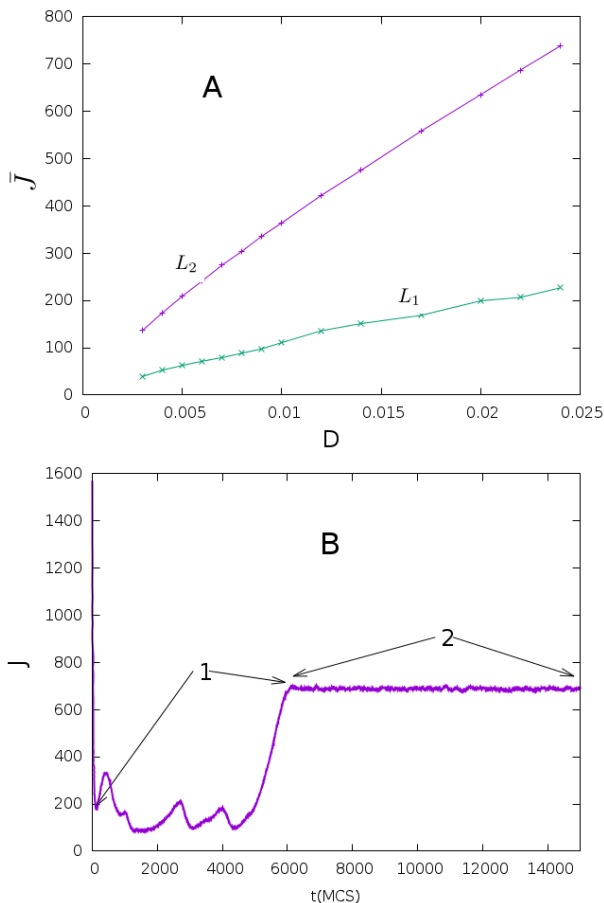


Figura 28 – Variando o coeficiente de difusão em um sistema BCC, 9 esferas por camada, 4 camadas. Em (A) temos a média da densidade de corrente versus coeficiente de difusão. Cada ponto da curva L_1 em (A) foi obtido tomando-se a média da densidade de corrente na região (1) indicada em (B). Analogamente para a reta L_2 . Em (B) temos a densidade de corrente, para apenas um valor do coeficiente de difusão. As regiões (1) e (2) indicam onde foi feita a média da densidade de corrente.

mínimo e o menor valor do tempo para o qual a corrente se estabiliza, indicado na figura 29 pelo número **1**,

- (ii) intervalo indicado pelo número **2** na figura 29, que é onde o valor da corrente se encontra estabilizado,
- (iii) intervalo indicado pelo número **3** na figura 29, i.e., seja t_0 o instante a partir do qual a densidade de corrente se estabiliza, e t_i o instante onde ocorre o ponto de inflexão. O intervalo usado aqui será o que tem centro em t_0 e raio $t_0 - t_i$, i.e., $[t_i, (2t_0 - t_i)]$,
- (iv) valor estabilizado da dispersão para ambos.

No caso (iv) o valor para a difusibilidade é tomado o quociente entre o valor estabilizado da variância do eletrodo para o sistema livre e o valor análogo para o sistema poroso.

A fim de testar quais dos métodos acima é o mais apropriado para se definir a difusibilidade, realizamos simulações com os seguintes sistemas porosos: poros esféricos, BCC, cúbico simples e um sistema no qual o único obstáculo é um cilindro vertical. Os resultados estão apresentados na figura 30. Os valores da difusibilidade fornecidos pelo método do capítulo 4 estão indicados com um asterisco e a curva em vermelho da figura 30.

Observamos que os métodos (ii) e (iii) são os que melhor se aproximam do valor obtido no capítulo 4. Excetuando os resultados do método (iv), todas as curvas porém seguem o mesmo padrão. O método (i) pode ser corrigido pelo fator 0.7, i.e., se multiplicarmos os resultados obtidos pelo método (i) por 0.7 obtemos valores próximos das outras curvas (ii) e (iii). Os métodos (i) e (iv) no entanto são os únicos que podem ser aplicados a sistemas livres pois fornecem para eles difusibilidade igual a 1. En-

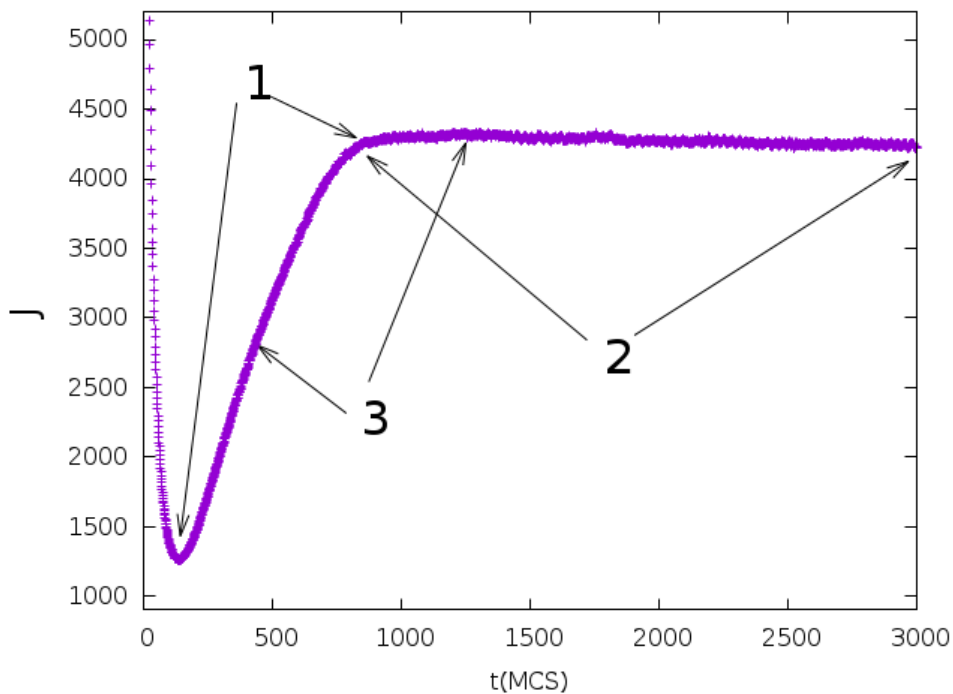


Figura 29 – Densidade de corrente versus tempo para um sistema livre. Os números indicam as regiões onde são tomados os valores médios.

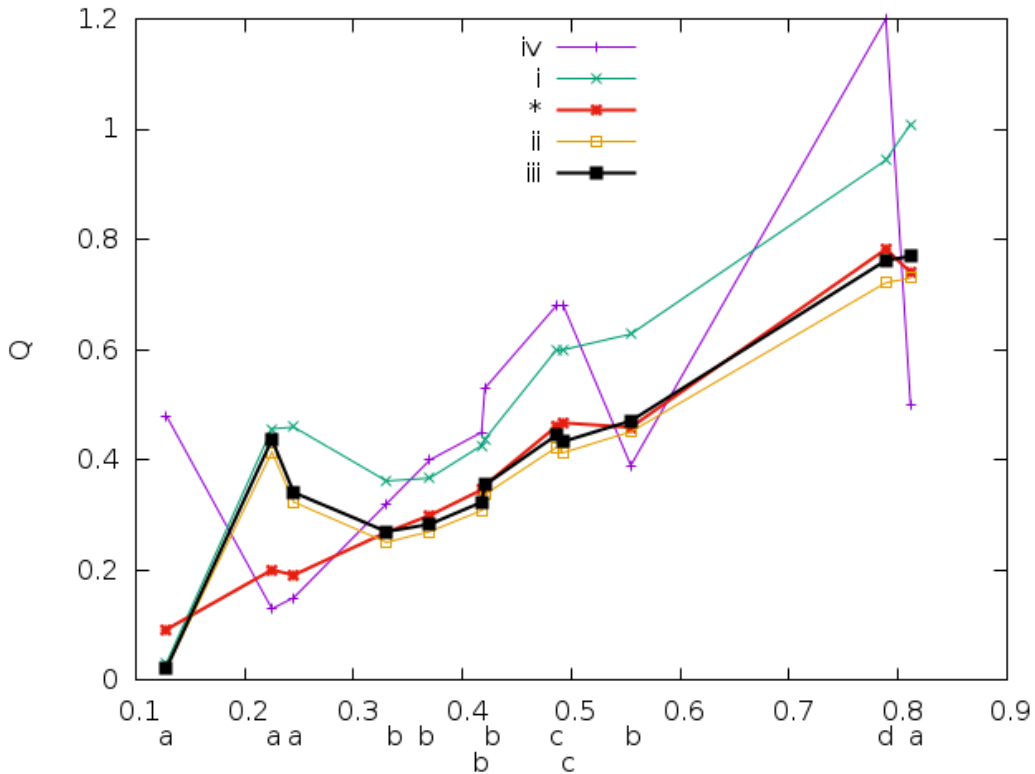


Figura 30 – Difusibilidade versus porosidade. Comparação entre os vários métodos para se calcular a difusibilidade. Note uma maior concordância entre o método do capítulo 4 em vermelho (*) e os métodos (ii) e (iii). No eixo das porosidades: (a) sistemas de esferas sobrepostas aleatoriamente; (b) BCC; (c) cúbico simples; (d) um único cilindro.

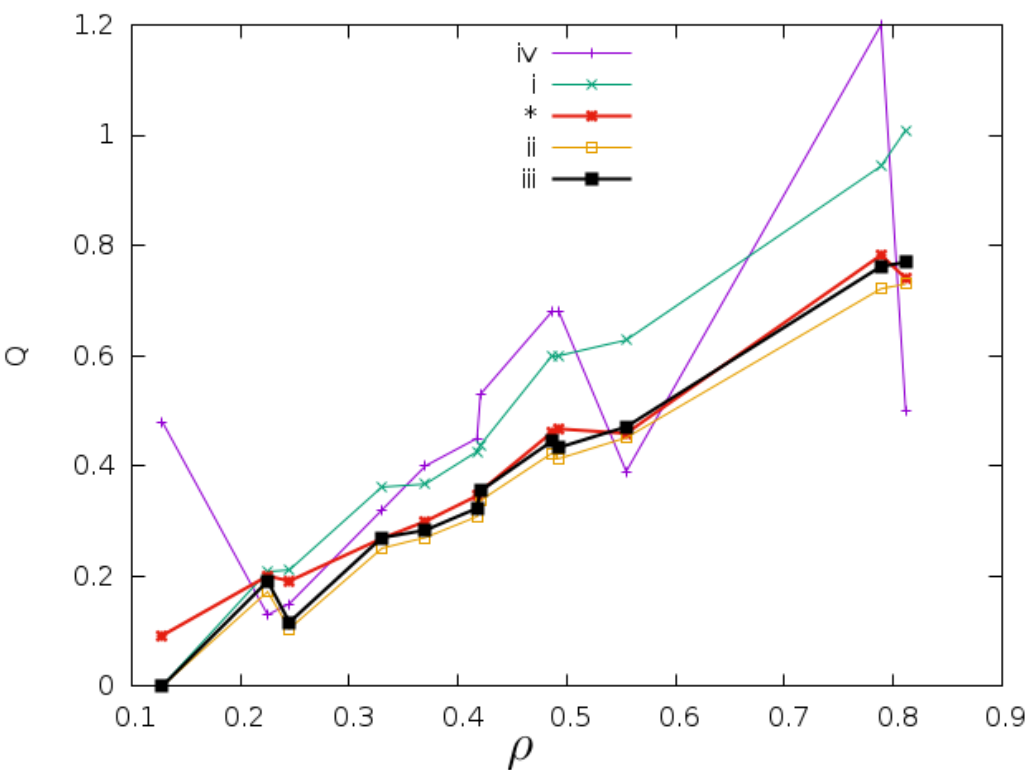


Figura 31 – Difusibilidade versus porosidade. Aqui aplicamos a correção, sugerida pela equação 5.3, para os valores de porosidade abaixo de 30%.

tretanto, devido à grande discordância, podemos descartar o uso da dispersão (método (iv)) para a estimativa da difusibilidade.

Na figura 31 consideramos, para os valores de porosidade abaixo de 30%, os valores da difusibilidade obtidos anteriormente elevados ao quadrado, como sugerido pela equação 5.3, pois nesse caso o coeficiente de difusão efetivo é muito pequeno o que torna

sua raiz quadrada grande em comparação com o caso anterior.

5.1 Conclusão

A validade da fórmula 5.1 depende, obviamente, do modo como se definem os diversos parâmetros. Os valores de ρ , σ e τ foram calculados de acordo com o método apresentado no capítulo 4. Para o cálculo de Q , que é o coeficiente de transferencia de matéria, apresentamos várias possibilidades, usando a corrente de eletrodeposição produzida pelo modelo computacional apresentado no capítulo 3. Para valores de porosidade acima de 30% há uma boa concordância entre as definições da difusibilidade fornecida pelo método do capítulo 4 e os métodos (ii) e (iii) apresentados acima.

5.2 Um exemplo extremo

Com a finalidade de ilustrar até que ponto podemos aumentar as dimensões do sistema, e mesmo assim torná-lo praticável no que tange à capacidade computacional, consideremos um sistema cuja base tem dimensões 480x480 e a parte porosa consiste de esferas, de raio 40, uniformemente colocadas de modo que cada camada tenha esferas colocadas nos vazios entre as esferas da camada inferior (BCC). Na camada da base estão colocadas 36 esferas. Sobre a mesma, estão 36 esferas, e assim por diante, perfazendo um total de 12 camadas. Para o processo de eletrodeposição foi alocado um bloco de 480x480x5000 células, que constitui o recipiente, dentro do qual, se encontra todo o fluido, juntamente com o meio poroso. Cada uma dessas células ocupa 12 bytes, perfazendo um total de 12,9 gigabytes de RAM que é

alocado no início da execução. O tempo total de execução, totalizando 53000 MCS, foi de pouco mais de 14 horas usando-se apenas uma CPU de 3.5GHz. Naturalmente, isto seria impossível de ser realizado se o programa tivesse que percorrer 53.000 vezes todo o bloco de 12,9G de RAM. Ao invés disso, o programa analisa apenas a região entre o eletrodo e o topo da camada de difusão, o que representa apenas uma pequena fração do sistema total neste presente modelo.

Usamos o método (iii) definido acima: O valor médio da densidade de corrente, relativa ao sistema poroso, foi tomado no intervalo de tempo entre o tempo onde ocorre o mínimo, representado pela letra **a** na figura 32 da direita, e o tempo a partir do qual a corrente se estabiliza, representado na mesma figura pela letra **b** à esquerda. O valor obtido foi $m_p = 1.008,25$. O valor médio da densidade de corrente, relativo ao sistema livre, foi tomado no intervalo de tempo entre os pontos **1** e **2**. O valor obtido foi $m_l = 3.962,97$. Temos, portanto, o valor para a difusibilidade $q = m_p/m_l = 0,254417$. Os valores obtidos pelo algoritmo do capítulo 4 foram $\rho = 0,308971$, para a porosidade, $\tau = 1,204319$, para a tortuosidade, e de $\sigma = 0,991736$ para a constrictividade. Portanto, temos a difusibilidade igual a $q = (\rho\sigma)/\tau = 0,254432$. Isto está em concordância excelente com o resultado esperado. É óbvio que este cálculo é apenas aproximado pois a escolha dos pontos onde se toma a média do sistema livre apresenta certa variação e, portanto, fomos felizes na escolha dos valores.

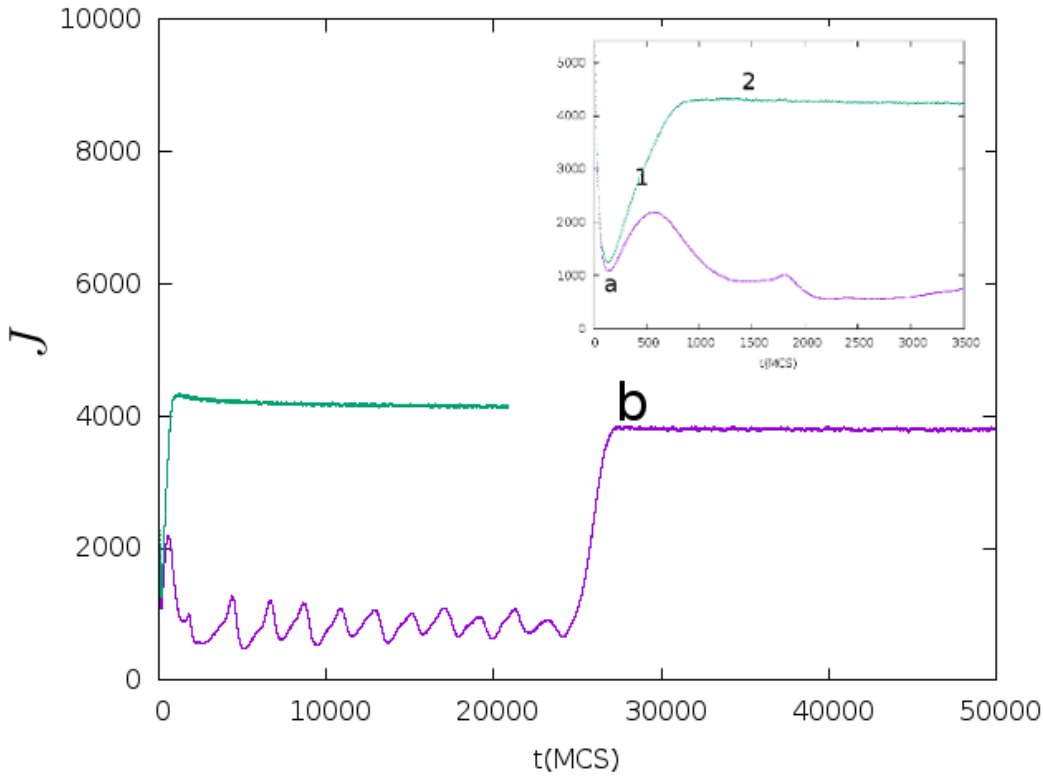


Figura 32 – Densidade de corrente versus tempo. No detalhe observamos uma ampliação da densidade de corrente para os tempos iniciais e indicamos o ponto **a**. A curva verde refere-se ao sistema livre enquanto que a roxa refere-se ao sistema poroso. Entre os pontos **a** e **b** é calculada a média para o sistema poroso, e entre **1** e **2**, a média para o sistema livre.

Conclusões e Perspectivas

Nesta Tese apresentamos dois modelos que descrevem o processo de eletrodeposição e propriedades associadas a ele. O primeiro modelo descreve o processo de eletrodeposição que usualmente é baseado na primeira lei de Fick. A parte essencial neste modelo é o modo de crescimento da camada depositada, que não é descrito pelas leis de Fick. Consideramos vários modos alternativos para tal crescimento, e o modo básico (que chamamos de **um**), foi capaz de descrever corretamente o processo de eletrodeposição em uma matriz uniforme de esferas. O segundo modelo apresentado por nós consiste de um procedimento geométrico simples, que nos permite determinar dois parâmetros de um meio poroso, a saber, a tortuosidade e a constrictividade. Ele permite calcular de modo razoavelmente rápido tais parâmetros, mesmo para sistema de dimensões consideráveis e os resultados são comparáveis com os mesmos obtidos por outros métodos.

De acordo com os modelos propostos e implementados confirmamos a afirmação de van Brakel e Heertjes ($Q = \frac{\rho\sigma}{\tau}$) pelo menos para valores de porosidade não muito baixos. Isso era de se esperar, pois para valores baixos de porosidade, não há praticamente difusão normal, e sim difusão de Knudsen, que não levamos em conta e, portanto, o valor da difusibilidade que obtivemos não corresponde ao real. O modelo de eletrodeposição está otimizado o suficiente para suportar sistemas com tamanhos razoavelmente grandes, ocupando até mesmo uma ou duas dezenas de gigabytes de RAM, produzindo resultados em tempos relativamente curtos. O modelo para se determinar a tortuosidade

e a constrictividade apresenta tempos de execução mais rápidos exatamente nos sistemas onde o modelo de eletrodeposição é mais lento, a saber, quando a porosidade é pequena.

Para valores grandes da porosidade seria necessario modificar o algoritmo para calcular a tortuosidade, a fim de acelerar o processo. Portanto, temos algumas perspectivas de avanços nesta área, entre elas citamos as seguintes:

- modificar e aperfeiçoar os outros métodos de crescimento do eletrodo.
- aperfeiçoar o modelo geométrico para permitir a produção de resultados mais rápidos nos casos de grande porosidade. Aqui uma possibilidade já se apresenta: nossas simulações indicam que apenas caminhos de seção transversal unitários sejam necessários. Isto eliminaria os cálculos adicionais que foram feitos para os outros caminhos.
- dada uma amostra de uma matriz porosa, em forma de um paralelepípedo, com base L^2 e altura H , seja $\lambda = \frac{L}{H}$. Determinar para cada valor de λ , o limiar de percolação, isto é, determinar a função $p_c = p_c(\lambda)$.
- dado um número positivo α , determinar o menor valor da porosidade, ρ_m , de um sistema poroso, para o qual existe um caminho de seção transversal α , unindo a base ao topo. Nossas simulações com o modelo discreto de esferas sugerem que esta função, $\rho_m = \rho_m(\alpha)$, seja uma característica do sistema poroso.
- dado um sistema poroso, determinar a tortuosidade como função da área de seção transversal dos caminhos percolantes.

- analisar o caso onde a porosidade é muito baixa, e a difusão dominante é do tipo Knudsen. Neste caso, o conceito de constrictividade necessita de modificação.

Referências

- [1] J Van Brakel and PM Heertjes. Analysis of diffusion in macroporous media in terms of a porosity, a tortuosity and a constrictivity factor. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 17(9):1093–1103, 1974.
- [2] Kambiz Vafai. *Handbook of porous media*. Crc Press, 2005.
- [3] Zhiyong Liu, Yunsheng Zhang, and Qian Jiang. Continuous tracking of the relationship between resistivity and pore structure of cement pastes. *Construction and Building Materials*, 53:26–31, 2014.
- [4] R Byron Bird, Warren E Stewart, and Edwin N Lightfoot. *Transport phenomena*. John Wiley & Sons, 2007.
- [5] Frerich Keil. *Diffusion und chemische Reaktionen in der Gas/Feststoff-Katalyse*. Springer Verlag, 1999.
- [6] Peter R. Sahm, Ivan Egry, and Thomas Volkmann. *Schmelze, Erstarrung, Grenzflächen*. Springer Fachmedien Wiesbaden, 1999.
- [7] H. J. V. Tyrrell and K. R. Harris. *Diffusion in Liquids - a theoretical and experimental study*. Butterworths, 1984.
- [8] Eva Syková and Charles Nicholson. Diffusion in brain extracellular space. *Physiological reviews*, 88(4):1277–1340, 2008.
- [9] James Clerk Maxwell. *A treatise on electricity and magnetism, vol.1, 3rd. ed.* Oxford University Press, 1892.

-
- [10] H. M. Jaeger and Sidney R. Nagel. Physics of the Granular State. *Science*, 255(5051):1523–1531, March 1992.
 - [11] Graham H Neale and Walter K Nader. Prediction of transport processes within porous media: diffusive flow processes within an homogeneous swarm of spherical particles. *AIChE Journal*, 19(1):112–119, 1973.
 - [12] Jan Hoogschagen. Diffusion in porous catalysts and adsorbents. *Industrial & Engineering Chemistry*, 47(5):906–912, 1955.
 - [13] N Vivet, S Chupin, E Estrade, A Richard, S Bonnamy, D Rochais, and E Bruneton. Effect of Ni content in SOFC Ni-YSZ cermets: A three-dimensional study by FIB-SEM tomography. *Journal of Power Sources*, 196(23):9989–9997, 2011.
 - [14] Muhammad Sahimi. *Applications of percolation theory*. London ; Taylor & Francis, 1994.
 - [15] Peter Grathwohl. Diffusion I. *Tuebingen University - Hydrogeochemistry*, 2006.
 - [16] BJM Sarruf, RA Cidade, VP Braga, and PEV Miranda. Volume reconstruction of SOFC electrode for porosity and tortuosity calculation. *Matéria (Rio de Janeiro)*, 18(1):67–74, 2013.
 - [17] Byung Hwan Oh and Seung Yup Jang. Prediction of diffusivity of concrete based on simple analytic equations. *Cement and Concrete Research*, 34(3):463–480, 2004.

-
- [18] David S McLachlan, Michael Blaszkiewicz, and Robert E Newnham. Electrical resistivity of composites. *Journal of the American Ceramic Society*, 73(8):2187–2203, 1990.
- [19] Narendar Nasani, Devaraj Ramasamy, Ana D Brandão, Aleksey A Yaremchenko, and Duncan P Fagg. The impact of porosity, pH 2 and pH 2 O on the polarisation resistance of Ni–BaZr 0.85 Y 0.15 O 3- δ cermet anodes for Protonic Ceramic Fuel Cells (PCFCs). *International Journal of Hydrogen Energy*, 39(36):21231–21241, 2014.
- [20] Feng Zhao and Anil V Virkar. Dependence of polarization in anode-supported solid oxide fuel cells on various cell parameters. *Journal of power sources*, 141(1):79–95, 2005.
- [21] Toshio Suzuki, Zahir Hasan, Yoshihiro Funahashi, Toshiaki Yamaguchi, Yoshinobu Fujishiro, and Masanobu Awano. Impact of anode microstructure on solid oxide fuel cells. *Science*, 325(5942):852–855, 2009.
- [22] Li-chao Feng, Ning Xie, Wen-zhu Shao, Liangxing Lv, Jing Zhong, and Liang Zhen. Mechanical properties of cermet composites with various geometrical tortuosity of metal phase: Fractal characterization. *Materials Science and Engineering: A*, 607:236–244, 2014.
- [23] Salvatore Torquato. Random heterogeneous media: microstructure and improved bounds on effective properties. *Applied mechanics reviews*, 44(2):37–76, 1991.
- [24] AP Roberts and Edward J Garboczi. Computation of the linear elastic properties of random porous materials with a wide variety of microstructure. *Proceedings of the Royal*

- Society of London. Series A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, 458(2021):1033–1054, 2002.
- [25] Christian D Lorenz and Robert M Ziff. Precise determination of the critical percolation threshold for the three-dimensional Swiss cheese model using a growth algorithm. *The Journal of Chemical Physics*, 114(8):3659–3661, 2001.
- [26] Jeffrey M Zalc, Sebastián C Reyes, and Enrique Iglesia. Monte Carlo simulations of surface and gas phase diffusion in complex porous structures. *Chemical Engineering Science*, 58(20):4605–4617, 2003.
- [27] Allen Hunt and Robert Ewing. *Percolation theory for flow in porous media*, volume 771. Springer Science & Business Media, 2009.
- [28] Lin Li and Sijun Liu. Multiple Phase Transition and Scaling Law for Poly (ethylene oxide)-poly (propylene oxide)-poly (ethylene oxide) Triblock Copolymer in Aqueous Solution. *ACS applied materials & interfaces*, 2015.
- [29] M Quintard. Diffusion in isotropic and anisotropic porous systems: Three-dimensional calculations. *Transport in Porous Media*, 11(2):187–199, 1993.
- [30] google online. Overlapping solid spheres. <http://ciks.cbt.nist.gov/garboz/Tonycer/node3.html>, 2000.
- [31] google online. Structures of Metals. <http://www.seas.upenn.edu/~chem101/sschem/metallicsolids.html>, 2007.
- [32] Gerasimos S Armatas. Determination of the effects of the pore size distribution and pore connectivity distribution on

- the pore tortuosity and diffusive transport in model porous networks. *Chemical Engineering Science*, 61(14):4662–4675, 2006.
- [33] Oscar Díaz-Morales, Jorge Mostany, Carlos Borrás, and Benjamin R Scharifker. Current transient study of the kinetics of nucleation and diffusion-controlled growth of bi-metallic phases. *Journal of Solid State Electrochemistry*, 17(2):345–351, 2013.
- [34] Diana Elizabeth García-Rodríguez, Luis Humberto Mendoza-Huizar, Clara Hilda Rios-Reyes, and Martín Alejandro Alatorre-Ordaz. Copper electrodeposition on glassy carbon and highly oriented pyrolytic graphite substrates from perchlorate solutions. *Química Nova*, 35(4):699–704, 2012.
- [35] Nina Sapozetova, Tatyana Makarevich, Kirill Napolskii, Elena Mishina, Andrey Eliseev, Albert van Etteger, Theo Rasing, and Galina Tsirlina. Controlled growth of metallic inverse opals by electrodeposition. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 12(47):15414–15422, 2010.
- [36] Takayuki Sumida, Yuji Wada, Takayuki Kitamura, and Shozo Yanagida. Construction of stacked opaline films and electrochemical deposition of ordered macroporous nickel. *Langmuir*, 18(10):3886–3894, 2002.
- [37] V Volgin, T Kabanova, and A Davydov. Modeling of Metal Electrodeposition Through Colloidal Crystal Mask. *Chemical Engineering Transactions*, 41:331, 2014.
- [38] Daniel B Stephens, Kuo-Chin Hsu, Mark A Priksat, Mark D Ankeny, Neil Blandford, Tracy L Roth, James A

- Kelsey, and Julia R Whitworth. A comparison of estimated and calculated effective porosity. *Hydrogeology Journal*, 6(1):156–165, 1998.
- [39] Ruopeng Wang, Tina Pavlin, Matthew Scott Rosen, Ross William Mair, David G Cory, and Ronald Lee Walsworth. Xenon NMR measurements of permeability and tortuosity in reservoir rocks. *Magnetic resonance imaging*, 23(2):329–331, 2005.
- [40] Eugene M Renkin. Filtration, diffusion, and molecular sieving through porous cellulose membranes. *The Journal of general physiology*, 38(2):225–243, 1954.
- [41] Robert E. Beck and Jerome S. Schultz. Hindered Diffusion in Microporous Membranes with Known Pore Geometry. *Science*, 170(3964):1302–1305, December 1970.
- [42] Charles N Satterfield, Clark K Colton, and Wayne H Pitcher. Restricted diffusion in liquids within fine pores. *AIChE Journal*, 19(3):628–635, 1973.
- [43] A Chantong and F Eo Massoth. Restrictive diffusion in aluminas. *AIChE journal*, 29(5):725–731, 1983.
- [44] GSG Beveridge and PJ Goldie. A simple apparatus for the rapid estimation of the diffusibility of porous solids. *The Chemical Engineering Journal*, 3:232–236, 1972.
- [45] Lihua Shen and Zhangxin Chen. Critical review of the impact of tortuosity on diffusion. *Chemical Engineering Science*, 62(14):3748–3755, 2007.

- [46] Jeffrey M Zalc, Sebastian C Reyes, and Enrique Iglesia. The effects of diffusion mechanism and void structure on transport rates and tortuosity factors in complex porous structures. *Chemical Engineering Science*, 59(14):2947–2960, 2004.
- [47] S. R. Broadbent and J. M. Hammersley. Percolation processes. 1. Crystals and mazes. *Proc. Cambridge Phil. Soc.*, 53:629–641, 1957.
- [48] Mark D. Rintoul. Precise determination of the void percolation threshold for two distributions of overlapping spheres. *Physical Review E*, 62(1):68, 2000.
- [49] D.P. Landau and K. Binder. *A Guide to Monte Carlo Simulations in Statistical Physics*. Cambridge University Press, Cambridge, 2005.
- [50] Jin-Hwan Kim, J Alberto Ochoa, and Stephen Whitaker. Diffusion in anisotropic porous media. *Transport in porous media*, 2(4):327–356, 1987.
- [51] Douglas E Burkes, Daniel M Wachs, James E Werner, and Steven D Howe. An Overview of Current and Past W-UO₂ CERMET Fuel Fabrication Technology. In *Proceedings of Space Nuclear Conference*, 2007.
- [52] Andrea Azzolini, John Downs, and Vincenzo M Sglavo. Fabrication and co-sintering of thin tubular IT-SOFC with Cu 2 O–GDC cermet supporting anode and Li 2 O-doped GDC electrolyte. *Journal of the European Ceramic Society*, 35(7):2119–2127, 2015.
- [53] MJ Powell. Site percolation in randomly packed spheres. *Physical Review B*, 20(10):4194, 1979.

- [54] Albert S Kim and Huaiqun Chen. Diffusive tortuosity factor of solid and soft cake layers: A random walk simulation approach. *Journal of Membrane Science*, 279(1):129–139, 2006.
- [55] Manfred Geissler. *Polarographische Analyse*. Leipzig : Akademische Verlag, 1980., 1980.
- [56] Antonio Demenec-Carbo. *Electrochemistry of Porous Materials*. CRC, 2010.

APÊNDICE A – Listagem do Código

Neste Apêndice estão listados apenas as partes essenciais dos códigos desenvolvidos para a implementação dos modelos propostos.

A.1 Eletrodeposição

Listing A.1 – informações do fluido e obstáculos

```
/* superficie do eletrodo */
typedef struct{
    int role; /* ou posicao */
    int altura_oben;
    int altura_unten;
    } interface;

/* elemento do fluido */
typedef struct{
    float vagora;
    float vfuturo;
    int posicao;
    } celula;
```

Lemos do arquivo texto externo as coordenadas (x,y,z) dos pontos materiais dentro do fluido:

Listing A.2 – cada linha do arquivo contem 3 coordenadas

```
while (!feof(balls))
{
    fgets(linha,90,balls);
    if (strlen(linha) > 3)
    {
        sscanf(linha,"%d_%d_%d\n",&z,&x,&y);
        cel[z][x][y].posicao = fronteira;
        cel[z][x][y].vagora = 0.0;
        cel[z][x][y].vfuturo = 0.0;
    }
}
```

Listing A.3 – Reação somente de cima para baixo

```
cel[z-1][x][y].vfuturo += reacao*cel[z][x][y].vagora;
```

depois disso são atualizados os valores dos elementos que mudaram da mesma forma como mostrado na difusão que segue.

Listing A.4 – Difusão: entre os seis vizinhos

```
w = cel[z][x][y].vagora;

ganho = w - cel[z][x][y+1].vagora;
if ((ganho > 0))
{
    if(cel[z][x][y+1].posicao ==
mudando)
    {
        gewinn = difo*ganho;
```

```

        if (z == elet[x][y+1].altura_unten)
        {
            corrente += gewinn;
        }
        cel[z][x][y+1].vfuturo += gewinn;
        cel[z][x][y].vfuturo -= gewinn;
        cel[z][x][y].posicao = mudando;
    }
}

```

Listing A.5 – Crescimento do eletrodo seis vizinhos

```

z = elet[x][y].altura_unten;
r = cel[z][x][y].vfuturo / c1;
elet[x][y].altura_oben = z+1;

ri = 1;  /* area de uma unidade */

xe = max(x-ri, 1);
xd = min(x+ri+1, Xu);
ye = max(y-ri, 1);
yd = min(y+ri+1, Yu);
for (i=xe; i<xd; i++)
    for (j=ye; j<yd; j++){ /* espalhando */
        zz = elet[i][j].altura_oben;
        elet[i][j].altura_oben = max(zz, z);
    } /* espalhando */

```

A.2 Tortuosidade e constrictividade

Listing A.6 – informações básica de cada *vozel*

```
typedef struct{
    char atributo;
    float distancia; /* distancia total percorrida */
    short int basex; /* coordenadas do */
    short int basey; /* ponto de origem na base */
} celula;

/*
    os atributos sao:
    0 - materia
    1 - vazio
    2 - ponto r-distante
    3 - atuais centros da esferas
    4 - ponto r-distante ja visitado
    5 - serao centro de esferas na proxima passagem
*/
```

Listing A.7 – especificação do ponto

```
typedef struct{
    short int z;
    short int x;
    short int y;
    short int basex;
    short int basey;
} ponto;

top = (ponto *) malloc ((sizeof(ponto))*X*Y);
bottom = (ponto *) malloc ((sizeof(ponto))*X*Y);
listaY = (ponto *) malloc ((sizeof(ponto))*X*Y*21);
listaX = (ponto *) malloc ((sizeof(ponto))*X*Y*21);
```

Listing A.8 – distancia

```

{  /* colocando na listaY */
    listaY[contaY].x = u;
    listaY[contaY].y = v;
    listaY[contaY].z = w;
    contaY++;
    length = sqrt((u-a)*(u-a)+(v-b)*(v-b)+(w-c)*(w-c));
    cel[w][u][v].distancia = cel[c][a][b].distancia
                                + length;

else if(cel[w][u][v].atributo == 5)
{  /* pegar o minimo */
    lenta = cel[w][u][v].distancia;
    length = sqrt((u-a)*(u-a)+(v-b)*(v-b)+(w-c)*(w-c));
    length += cel[c][a][b].distancia;
    cel[w][u][v].distancia = min(lenta, length);
}

```

Listing A.9 – contador de pontos encontrados

```

comeco raio=5
pontos_bottom=2852
contaX=700
contaX=244
contaX=116
contaX=116
contaX=116
contaX=244
contaX=644

```

```
contaX=2436
contaX=892
contaX=244
contaX=116
contaX=116
contaX=116
contaX=244
contaX=644
contaX=80
contaX=40
contaX=0
ponto_bot=2852 ponto_top=2144 final raio=5
tortuosidade=1.057644 constrictividade=0.991736
comeco raio=6
pontos_bottom=1604
```